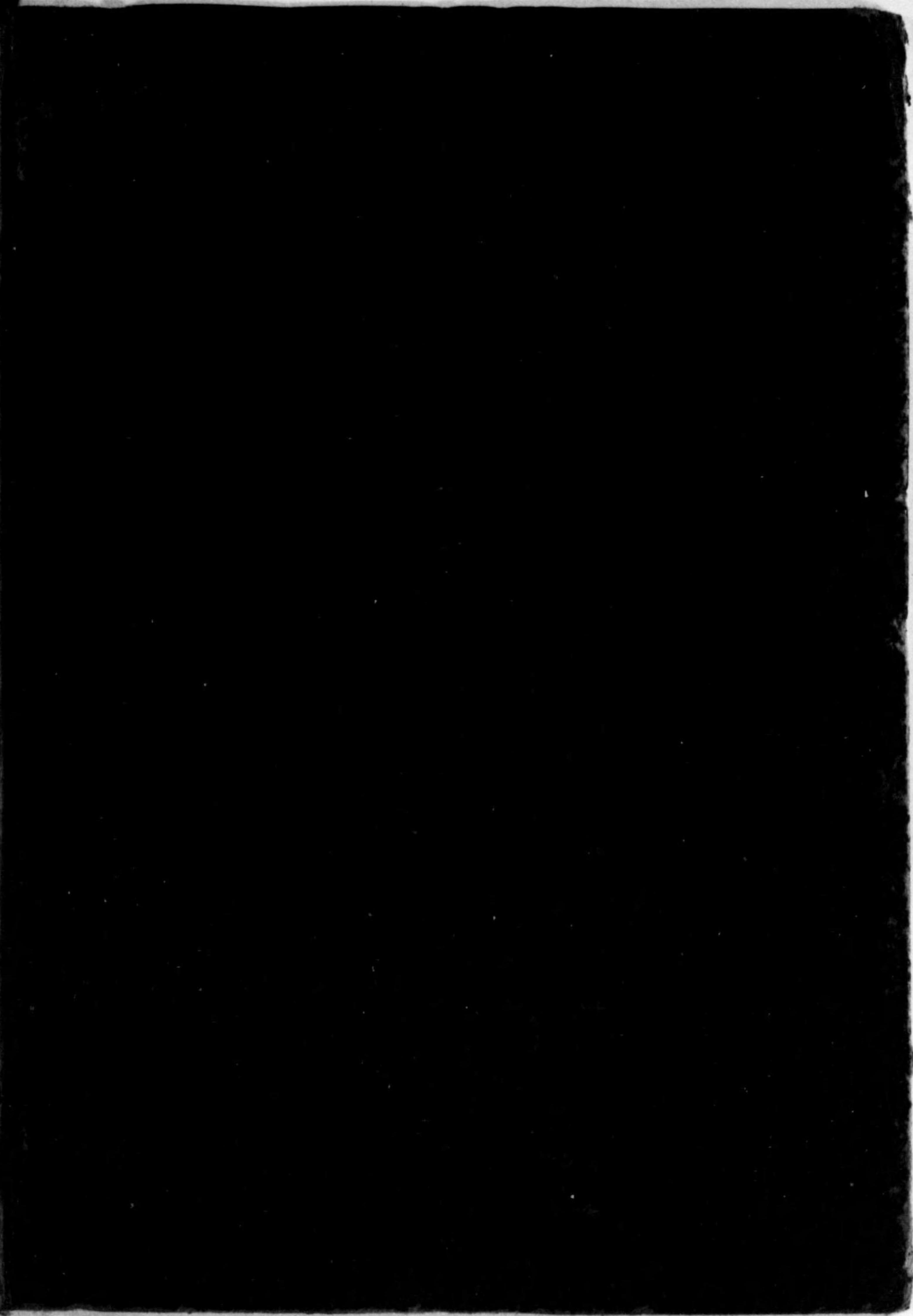


始



5793
MAGG

年 月 日 870

271	273	272
272	273	274
274	275	276
277	278	279
280	281	282
283	284	285
286	287	288
289	290	291

開
關
清

應用蛋白化學

588.7
Ma 68

東京大學教授 工學博士

增 野 實

工業化學叢書 I

學術圖書出版社

著者略歴

増野 實

東京大學工學部應用化學科卒業
商工省東京工業試験所技師を経て、
現在東京大學教授

工學博士

日本に於ける大豆に関する最も權威ある人で其基礎的研究並に其應用に没頭され多數の論文を發表されている。其他油脂、蛋白質、炭化水素の研究に没頭されて論文を順次發表されている。

「世界の大豆と工業」なる科學隨筆は嘗て文部省の推薦書となつてゐる。其他「大豆蛋白質」等の著書がある。



序

蛋白質は人類の生活に非常に密接な關係のあることは申すまでもない。著者は曩に大豆蛋白質に關し研究し、尙其他の蛋白質につきても調査研究し、之れに關して歐米に行脚した。

大豆蛋白質並に大豆に關する研究は商工省東京工業試験に於て研究していたが、其後昭和 17 年東大教授に専任せられてからは相變らず大豆研究を續け尙其他の蛋白質即ち蓖麻蛋白、蛹蛋白、椰子蛋白、魚肉蛋白、ケラチン、などの研究から其他各種の蛋白質に及んで研究している。本書では應用蛋白化學に就いて記載する。

本書は工業化學叢書の一部として學術圖書出版社に於て企畫せられたもので高等専門學校、大學の學生の參考として書いたもので一般の人にも勿論讀んで戴き參考にせられたい。不備の點は補正追加する考であるから讀者各位の鞭撻と御示教とを御願ひする次第である。

本研究に當つては文部省科學研究費、日本學術振興會の補助費などの援助を得ている、茲に深甚なる謝意を表する。

昭和 22 年盛夏

船橋市山野町の寓居にて

著者識

目 次

第 1 章 緒 言	1
第 2 章 蛋白質と衣料	4
1. 牛乳蛋白より人造羊毛の製造	4
2. 大豆蛋白より人造羊毛の製造	20
3. 羽毛より繊維の製造	33
4. 合成繊維ナイロン (Nylon)	35
5. アミラン (Amilan)	92
第 3 章 蛋白質と食糧	102
1. 蛋白質の加水分解	102
2. アミノ酸の種類	118
3. アミノ酸の味	132
4. 蛋白質の種類と其分類	136
5. 蛋白質の栄養價	141
6. 動植物性蛋白質の栄養價の比較	150
7. アミノ酸液の製法	154
8. グルタミン酸ソーダの製法	164
9. 栄養失調防止対策	180
第 4 章 蛋白質と住其他生活との關係	191
1. 蛋白接着劑と住	191
2. 蛋白可塑物と生活 (Plastics)	259

第 1 章 緒 言

絹、羊毛は天然に産する蛋白質製品である。自然界には蛋白質の種類は無限にある。之等の天然の蛋白質資源から蛋白化学の基礎的理論、蛋白質の化学的構造などの研究の進歩發展するに従つて化学者が合成的に或は人造的に人類生活に役立つ繊維を製造することを考えるのは自然のなりゆきである。エミル・フッシャーの蛋白質の構造研究から茲に 50 年を經過し駁々として學術の理論が研究せられ發達し、其構造が一步一步闡明になるに伴い、之等蛋白質を應用して繊維を造り、衣料を造り出す工業も興つてくるものである。歐米の如き畜産の盛な諸國では牛乳の中の蛋白質であるカゼインから人造羊毛の製造の研究がイタリーに於て始められ、各國に及んだのを始めとして、東亞及びアメリカでは大豆蛋白から人造羊毛の製造の研究が企てられた。現在東亞では滿洲大豆の生産が安定せず原料的に困難な事情になつている。加えて濠洲よりの羊毛の輸入の事が考えられており、原料大豆は味噌、醤油其他の食糧方面に最も重要な用途があるので衣料への應用は二次的に考えられているのが現状である。

ナイロンはアメリカに於て發明せられた合成繊維で、古くから日本の絹がアメリカに輸出せられ、主にアメリカ婦人の靴下其他種々の用途に向けられていたが、化学の進歩發展により又化学者のうまい努力によつて、石炭、空氣、水の 3 原料から絹に代用し得るもの即ち蛋白化学構造の學理から合成したもので、絶えざる研究、努力により日本の絹よりも更に性状のちがつたものが合成せられ、然も廉價に大量生産が出来るようになったので現在では日本の輸出品の大宗といわれた絹も將來は考慮を要する状態になつて來ている。之は如何に科學技術、特に化学及びその工業の進歩が大きな影響を與えたかを示すよい例である。アメリカに於ける蛋白質の研究は益々盛なもので最近は羽毛の如き蛋白質に屬するケラチンより強い繊維を造り出している。之も化学者の化学に對

する基礎的研究から出發して工業化にまで到つた事を考えると如何に根本原理の研究の重要さとその工業化の速かなるに驚かざるを得ない。

蛋白質は人類にとって食糧として極めて重要な且つ密接な関係がある。人間1日どうしても平均70~75gの蛋白質を食糧として攝取しないと生命を維持することが出来ない。即ち蛋白質は人類の生活にとって最も大切なものである。栄養失調症としてたおれてゆくもこの蛋白質の問題をゆるがせにした結果で、農村に於て穀類偏食のたりに栄養障害を來たし、食糧配給につき考慮すべき一社會問題を投げかけた所以である。蛋白質と一がいに云つてもその内に栄養に適するものを選ばないといくら食べても役立たない。之等の點につきても述べ、尙近頃アミノ酸液の製造が盛に行はれ、一般の人々の需要になつており、グルタミン酸ソーダはアメリカへ見返り品として輸出せられるので其製法の概略を記し、一般に蛋白質を構成している成分のアミノ酸は味がよいので之等についても記した。尙食糧事情切迫につれて栄養失調といふことが戦時中、終戦後起つたが今後も充分之等の知識を得ていないと栄養失調症にかからぬとも限らないから、ころばぬさきの杖と考え、對策としての一般的概念を記した。

蛋白質は更に人類の住關係並に生活に關係のあるものである。即ち家具其他建築材にベニヤ板が用いられる様になつて來たのは世界各國共通の事である。このベニヤ板を製造するには板を接着してはがれない様にする接着剤が必要である。今日我國の状態ではこの接着剤が不足して建築にまにあはない状態であり、早く多量の接着剤を造り出す必要にせまられているのである。この接着剤製造には蛋白質が原料に使用せられるのである。又自動車の部分品とか、ボタン、バックルその他装身具に蛋白質可塑物が用いられ、特にアメリカでは自動車工業と蛋白質工業とが密接なる關係を持つていのである。又ボタンなどは輸出向けとなり、蛋白質は製紙の際にサイズとなり、艶出材ともなり文化生活に必要な材料である。

かくの如く蛋白質は人類の衣食住の3方面に密接なる關聯性があるので世界各國、アメリカ、ソ聯、イタリー、ドイツは特に盛に研究せられ更にその應用

工業も進んで來た、それで本書ではこの蛋白質應用工業に就いて従來行つて來た研究、其後の研究並にそれに關係した重要な各國の研究及び蛋白質應用工業につき概略を記述する。

第2章 蛋白質と衣料

1. 牛乳蛋白より人造羊毛の製造

最初のフリードリッヒ・トッテンハウプト¹⁾ (Friedrich Todtenhaupt) の牛乳蛋白即ちカゼイン (Casein) から人造羊毛を造る方法はカゼインをアルカリと水とアルコールとの混合物に或は鹽化亜鉛溶液に溶解して紡糸出来る様にしたものである。凝固液としては稀酸或は酸性鹽類を用い、鹽化亜鉛を用いた場合には単に水を用いた。其他アルカリ或はメタノール或は酒精の如き有機液體をも用いた。カゼインをビスコース (Viscose) 若くは纖維素を鹽基性溶媒に溶解した溶液と混合して造つた紡糸液を用いて、出來た糸をフォルムアルデヒド (Formaldehyde) で以て固化させた。

ハンブルグ (Hamburg) にドイツ人絹會社が建設されて、彼の特許が利用されたが、其製品が硬く柔軟性がなく且強くなかつたので間もなく中止のやむなきに至つた。即ち彼は全生涯を此問題に没頭し、不撓の努力を致したが遂に成功しなかつた。

シャテリニウ及びフルユール²⁾ (Chatelineau and Fleury) はカゼインを石炭酸の水溶液に溶解して用い、チム³⁾ (H. Timpe) はカゼインをアセトンと振盪した後、アルカリ溶液に溶かした。チムは脱脂乳に室温に於て濃い苛性ソーダ溶液を加え、沈澱する粒狀物を濾過して後に、蛋白質を沈澱し更に之をアルカリにて溶解する方法を用いて纖維が乾燥中に硬く粗剛になるのを防止した。ボアステッセルン及びゲー⁴⁾ (Boistesselin and Gay) はカゼイ (Caseid)

1) ドイツ特許 178985, 1906

2) フランス特許 354942

3) フランス特許 365508

4) フランス特許 403193

なるものを造つた。カゼイはカゼインを 30~40° Bé の苛性ソーダ溶液に溶かし過剰にならない様に鹽酸を加えて沈澱させたものであつて、其の溶液は非常によく紡糸出来る。凝固剤としては強酸、鐵の鹽類、食鹽等が用いられた。

Naam Vanntshap Hollandsche Zyde の方法は乳汁蛋白質を磷酸、鹽酸等で分解して、溶液となつた此の蛋白質の分解物を新に沈澱し、沈澱は直接或は數回溶かした後、アルカリ若くはアンモニアで再び沈澱して可塑物にした。

フェレチー (A. Ferretti) は羊毛とカゼインとは何れも蛋白質で、化學的に類似していることに着目し、カゼインから人造絹絲を製造しようとしないうで、人造羊毛を造らうとした。カゼインは窒素を含んだ高分子の有機物である蛋白質の一種であつて、其化學的組成は結晶性蛋白質に類似している。即ち結晶性蛋白質とカゼインとの化學的組成を比較すると次の通りである。

	炭素	水素	窒素	酸素	硫黄	磷
結晶性蛋白質	51.48%	6.76%	18.14%	22.66%	0.96%	—%
カゼイン	53.00%	7.00%	15.70%	22.65%	0.80%	0.85%

カゼインは磷を含んでいるから一種のフォスファチドである。

羊毛の主成分はアルブミノイド (Albuminoid) に屬しケラチン (Keratin) である。毛、剛毛、爪、羽毛等の如き角質の外皮から分離せられるケラチンの組成はアルブミノイドに似ている。硫黄の含有量の半分までが特有のものであつて、それが纖維の性質に著しい影響を及ぼしているのである。カゼインの化學的百分組成は殆んど洗毛と同一であるが、成分が質的に幾分異つていないことに注意しなければならない。エミル・フィッシャー¹⁾ (Emil Fischer) 及び其共同研究者の方法によりアルブミノイドを加水分解すると簡単な成分即ちアミノ酸に分解される。然し多くのアミノ酸から組成せられているアルブミノイドの分子構造は今日行はれている科學的方法では未だ知ることが出来ない。羊毛に含まれているアミノ酸の構成成分はカゼインと著しく異つている。

1) Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Protein. 1, II., 1899-1906, 1907-1919

今羊毛とカゼインとのアミノ酸及び其割合を比較すると次の通りである。

	グリコ コール	アラニン	ヴァリン	ロイシン	セリン	プロリン	シスチン
羊毛	0.6	4.4	2.8	11.5	2.9	4.4	13.1
カゼイン	—	1.5	7.2	9.4	0.5	6.9	4.2

	チロシン	トリプト ファン	アスパラ ギン酸	グルタ ミン酸	アルギ ニン	ヒスチ チン	リジン
羊毛	4.8	1.8	2.3	12.9	10.2	6.9	2.8
カゼイン	4.8	2.0	1.4	15.6	3.8	2.5	6.0

羊毛は鹽基性團即ち鹽基性アミノ酸であるアルギニン (Arginin), ヒスチチン (Histidin), リジン (Lysin) 等を多量に含んでいる。これは酸性染料でよく染めることによつて最もよく證明している。然るにカゼインは鹽基性團が少く其反對である。

カゼインが紡糸用繊維に製造せられる途中に於て變化が起り、種々のアミノ酸の割合が更に羊毛に接近するのかも知れない。羊毛とカゼインから造つた人造羊毛であるラニタール (Lanital) とが非常によく似ているのみならず、理化學的性質がよく一致しているから、か様なことはあり得るのである。カゼイン分子の中に化學成分の硫黄の存在するのは特別の意味があるのであらう。脱脂して充分洗滌した羊毛は硫黄の含有量は 2~4% であるが、此割合は其後に處理する化學的操作によつて減少する。硫黄があると繊維の強さ及び弾性を増し、編物用糸の收縮を防止する目的で鹽素處理を行ふが、其時によく耐える性質がある。又染色する場合に染料を使用する量は硫黄の含有量と關係があり、又取引上重要な關係のある水分の吸収量も硫黄の % の多い程少いと云はれている。

カゼインのコロイド的變化

カゼインは乳汁の典型的なコロイド液の形であつて、而かも石灰鹽として含まれている。カゼインは凝乳酵素によつて乳汁から沈澱する。新鮮なる牛乳中の含磷蛋白質を類カゼインと稱することもある。凝乳酵素を作用させて生ずる不

溶解の蛋白質をパラカゼインと名付け、乳中のものをカゼインと呼ぶ人もある。

酸で以て牛乳中より沈澱するカゼインは凝乳酵素で沈澱するものと全く同一ではない。それ故に凝乳酵素によつて得たカゼインは紡糸出来ない。

乳汁の凝固はコロイド的變化の代表的のものであつて Ferritti は之れをベクテン化と稱した。カゼインは水に不溶解性となり、膨化即ち解膠しなくなる。カゼインをアルカリで處理すると解膠し、カゼインを機械的に處理し易くする。即ちカゼイン分子が水を吸収して膨化して典型的なコロイド液となる。此コロイド液は紡糸に必要な機械的處理を行ふに適しており、此液からカゼインを不可逆性ベクテン化して、不溶解性のものとして沈澱することが出来る。

工業的に利用するカゼインは脱脂乳に亞硫酸ガスを 50~60°C に於て通じて沈澱させて造るのである、ソンシニ及びトッデンハウプト¹⁾ (Soncini and Todtenhaupt) によると之れを可溶性にするには沈澱を濾過した後、温暖なる氣流により或は減壓の下で乾燥する。更らに精製するにはアルカリに溶解して酸で沈澱させる。カゼインはアルカリ、硼砂、ヨードカリ、硫青化ソーダ、磷酸ソーダ、鹽化亞鉛及び濃厚なる酸液に溶解する。カゼインは糊料、接着剤、加工紙、艶紙、アート紙、種々の食料品に用いられる。又ガラリット (Galalit), ガラケリッド (Galakerid), ケロイド (Keroid), ツォリット (Zollit) 等の商品名で知られている人造セルロイドや人造角質物、不燃性セルロイドの製造に主に用いられる。斯の如き人造物を造るには一般にカゼインを粘稠な柔い状態に變え適當な型に壓搾して其塊をフォルムアルデヒド其他の藥品によつて徐々に固らせるのである。此製品が天然の角質によく似ているのはカゼインが羊毛、角、毛髮等の外皮が天然生産物と同じ様な分子を有しているからであつて、従つて其から造つた人造物も天然生産物の性質に似ている理である。

工業的の目的で牧畜を行つている國は、どの國でも工業用のカゼインを相當に生産している。此様な特別なカゼインは其生産は變動がある。最も著しい生産國及び輸出國はアルゼンチン、ニュージーランド、カナダ、アメリカ、フラン

1) ドイツ特許 184300

ス、ベルギー等の諸國である。1934年の世界のカゼイン生産量は17000トンであつた。イタリーでは羊や山羊の乳も加へて乳の生産量が約5000萬hlになつている。其の30%は新鮮な状態で栄養の目的に用いられ、残りの3500萬hlの脱脂乳が乾酪に使用せられ、其の残り600~700hlが餘つている。それから1800~2000萬kgのカゼインが得られる。そこで1kgのLanital(イタリーの羊毛の意味である)を製造するのに1kgのカゼインを要するから180,000~200,000dzの化學的人造羊毛が生産出来る。イタリーに於て原毛の需要は250,000dzにのぼるから牧牛が最高に達すると原毛の供給の問題は殆んど完全に解決される。7000~8000頭の乳牛を増加すると肉、乳及び副産物の全需要を満すことが出来ると稱している。

ラニタール(Lanital)の製造

ラニタールの製造を簡單に行ふ興味深い實驗がイタリーのFirma Fratelli Barzania, Cene di Val Serianaの工場で行はれた。これによつて所要時間を著しく短縮出来る様になつた。紡絲纖維の製造に使用せられるカゼインは有用な生産物であるバターを分離した脱脂乳から得られる。カゼインを或る酸で沈澱させて、附着している無機酸、エステル、可溶性蛋白質及び乳糖を除くために注意して精製を行ふ。乾燥した純カゼインを得ると、適當な溶媒で處理して、紡絲出来る様にする。作業はビスコース人造絹絲即ちキサントゲネート(Xthantogenate)液の場合と同じ装置で行はれる。紡絲された絲はフォルムアルデヒドを主成分とする凝固液中で凝固させて、不溶解性の再び溶けないものとする。次に水洗、乾燥等の必要な後處理を行ふのである。全製造工程は非常に微妙であるから絶対に正確に行はねばならない。發明者のAntonio Ferrettiの云つている通り、一工程で極く僅かな失敗をしても、すぐに製品が柔軟な人造羊毛とならずに無價値な硬い塊になつて役立たないものになる。

ラニタールの纖維は白色或はクリーム色の小片で絹の様な外觀を持つていて、手觸は柔かい。纖維の長さは35~50mmで多少捲縮されている。天然の羊毛纖維の長さは30~40mmである。ラニタールの直徑は平均0.035mm

であつて、天然羊毛はいくらか規則正しい楕圓形で、直徑は0.016~0.080mmである。

ラニタール纖維の表面は幾分粗であつて其のため紡績性や、保温性がある。絲は水に入れても膨化しにくい。纖維は弱い酸或はアルカリ溶液の作用を殆んど受けない。伸度、弾力性共に優れている。切斷強度は4~8.4g、平均6.2gである。天然羊毛の強度は非常に變化が多い。

經驗のある羊毛輸入商の談話によるとラニタールは外觀や特別の品質に就てもメリノ一種や優良なる交配種の羊毛の重要な性質を備えており、却つて羊毛の多くの缺點がないとの事である。即ち

(1) 天然羊毛の品質は生物體の栄養状態の良否に關係して、飼料が不足したり、不適當であつたりすると羊毛に悪い影響を與え、結節、もつれ、膨脹等が出來て紡績や染色の時に本來有する品質を著しく下落させる。

(2) 天然羊毛は髓質、皮、鱗毛の3部から構成され場所によつて其發達の仕方が異つているから構造が一様でない。これに反してラニタールは全く一様な構造を持つて居り、髓質がないのは非常に有利であつて、メリノ一種羊毛に性質が匹敵する程である。

(3) 羊の品種、素性、皮の部分、性の別、年齢、熱寒温濕等の氣候的因子とか、肉用或は羊毛用のための交配による品種改良、牧場等によつて商業上247種の羊毛に分類されている。標準品質の羊毛の分類は完全に出來ない。複雑で不必要な變種は明確な性質を持つた2,3の單一の羊毛の種類中に入れて居る。又ラニタールはステープル・ファイバーの様に素地、色、外觀、感觸等に新しい効果を目的とした多方面に利用の出来る新しい織物が生産出来る。

(4) 天然羊毛には種々の塵埃が混つている。八分通りの水洗をすると其減量は最少限度25%であり、精製羊毛の場合には約30%に達する。此の場合種々の不純物を除くには非常に困難であつて、時間と費用とを要する。然るにラニタールは前處理を行はなくても清淨であつて紡絲出来るのである。

羊毛がフェルトになる性質は鱗毛があるためばかりでないのであるからラニ

タールにも此の性質があるわけであつて又収縮しない糸を造るとフェルトにしない様にすることも出来るわけである。

ラ=タールは其まゝでも亦捻糸にしても非常に染色し易い。染色には天然羊毛と同じく主として酸性染料が使用せられている。ラ=タールの熱絶縁性は優れている。極く僅かに熱を傳導するのは紡糸の際に糸の周囲の空気によるものである。又其化學的性質にもよるのである。其他おそらく天然羊毛の如く、皮膚の濕氣を吸収して僅かな熱を出すのであらう。

ラ=タールは一時イタリアで原毛の價格の40%と評價せられたが、原料や製品の製造法の改良によつて生産費はもつと低下し得ると考えられる。

ラ=タールはどの點でも満足な結果を得ているから紡績しても素地及び編物に製造するにも適當している。ラ=タールで造つた衣服や、裝飾品は羊毛で造つたものと區別出来ない。羊毛以上に美しく規則正しい外觀を持つており、羊毛より優つていることさえもわかつた。

ナリシ¹⁾ (E. Narici) によるとラ=タールは柔軟性、弾性、耐久性も優れているとのことである。他の紡織纖維と混紡することも容易である。又此新しい紡績原料を持つている効果及び色を種々と驚くべきほど調和させることが出来る。

牛乳カゼインより人造羊毛の製造の發達は最近のものであるので、現状或は將來の位置等に就いて嚴密に論ずることは困難である。カゼイン羊毛は絶えず變化し、絶えず改善されているので、得た數字も信頼出来ず、直ぐに過去のものとなる。即ち例へば1935年頃製造せられたラ=タールの強さは天然羊毛に較べて10%位しかなかつたが1938年には85%になつている。

カゼイン人造羊毛製造の特許に表はれたのは1895年アダム・ミラー²⁾ (Adam Millar) に始まるが、初めて實際に企てたのはドイツに於けるフリードリッヒ・

1) Cellu'osechemie, 1936, 10, 110~112

2) ドイツ特許 88225

トッテンハウプト¹⁾ (Friedrich Todtenhaupt) である。トッテンハウプトは人造纖維を造つたが羊毛に似ず硬く、脆く、耐久性がなかつた。此不適當な製品を羊毛の性質を持つた人造羊毛に改良したのがアントニオ・フェレチー (Antonio Ferretti) である。1934~1935年の間研究していたがイタリアの人絹會社ス=アビスコサに於て彼の特許を基礎として大規模に人造羊毛の製造を企てたのである。一方からいへば人絹を造る技術がフェレチーを授けたのである。此兩方の製造過程が如何に類似しているかが伺はれる。

爾來特許權がカナダ、フランス、ベルギー、オランダ、ポーランド、ドイツ、チェコスロバキヤ等に讓渡せられた。而してス=ア・ビスコサ會社はラ=タール製造の新工場を建設した。1936年にはイタリアに於て300トンの生産を行い、1937年には1200トン以上に及んでいる。1937年の12月にはアメリカに人造羊毛が輸出せられている。然し餘り廣くは用いられなかつた。當時日本へも見本が來ており、特許權の話もあつたが、其まゝになつていた。イタリアに於けるラ=タールの製造能力は同國のカゼイン生産量に制限せられるので多少高價につくがオランダ、デンマークよりカゼインが輸入せられていた。

イタリアの方法に二硫化炭素を添加したアルカリの水溶液中にカゼインを擴散したものを利用するのである。次に人絹製造と同様に此溶液を押し出して硫酸溶液浴中にて凝固させ、乾燥して後にフォルムアルデヒド液中にて處理するのである。此際適當な柔軟劑を添加すると纖維を軟くし、纖維に耐水性、耐火性を與えるのである。此製品の人造羊毛であるラ=タールは平均4.5インチに切られている。勿論任意の長さに切斷し得るのである。纖維は最も細手に紡績し得られる。

ラ=タールを製造するには先づカゼインを水にて軟くして置き苛性ソーダの水溶液中に溶解する。然るときは濃厚な粘稠なる物質となる。之れを熱成して且つ藥品と水とを注意して添加して適當な粘稠度とする。之れを人絹製造に使用すると同じ様にノズルから押し出すのである。此纖維を分離してフォルム

1) ドイツ特許 170051

アルデヒドと柔軟剤の入った酸浴中で凝固させるのである。

此方法の重要な改良はビスコース液にカゼイン10%を添加することである。又コラーゲンとか動物の筋肉より人造繊維製造の發達である。又尿素液中に於て植物性蛋白質、カゼイン水溶液を繊維製造に使用することが提案せられた。

ラニタールの成分

人造羊毛ラニタールの化学的成分が天然の羊毛と極めて似ている。兩者を比較してみると次の通りである。

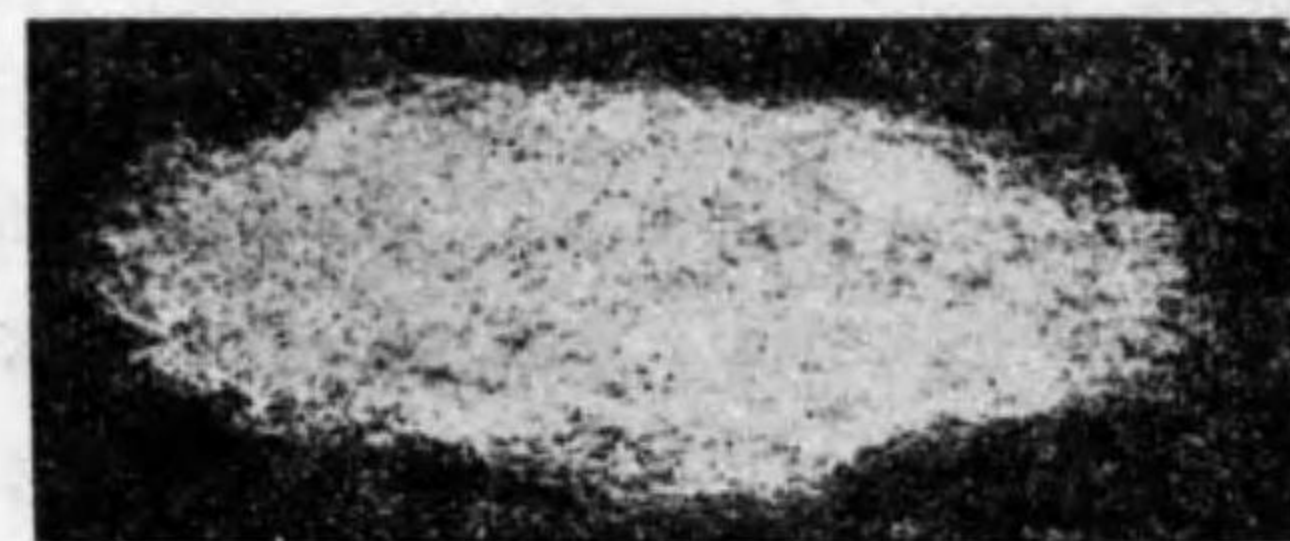
成 分			ラニタール	天然羊毛
炭	素	C	53%	49.31%
水	素	H	7.5	7.57
酸	素	O	23	23.66
窒	素	N	15	15.86
硫	黄	S	0.7	3.60
磷		P	0.8	0.0

上記の表でわかるが、兩者の相違はラニタールは比較的硫黄の含有量の少いことと、少量の磷を含むことである。

ラニタールの性状

カゼイン繊維の平滑性に就いて意見の相違がある様である。或る權威者によると顕微鏡下の検査によつて極めて滑かであると稱しており、他の權威者は粗であり、少くとも完全には滑かでないといっている。然し顕微鏡下に於けるラニタール繊維と人絹とを區別することの困難であることは一致している。

ラニタールの乾燥時に於ける抗張力は天然の羊毛の85%であると稱せられている。人絹と比較するとラニタールは初期に於ては湿润時の抗張力の大部分を損失する性質がある。抗張力の減する割合は50~60%である。然しながら乾燥すると、もとの力に戻るのである。84%



第1圖 梳棉せられたラニタール

の伸張率があるが、然し極く僅か伸縮性がある。温度65%に於ては伸縮度が15.2%増加する。此温度に於てラニタールの水分含有量は11.7%であつて天然羊毛よりも水分が多い。

ラニタールの染色性

ラニタールは羊毛と同様に両性物質である。然しラニタールは羊毛より容易に染色せられる。酸性染料によつて最もよく染り、羊毛の場合よりも深い色を出す。染色は70°Cに於て行ふが、此温度ではラニタールは影響を受けない。70°C以上を遙かに越えると染料は効果を失ふ傾向がある。鹽基性染料の場合には特に其傾向が大である。尚水の沸點近く或は沸點以上の温度に浸すとラニタール製品は脆くなる。斯の如き方法によつて力が弱ると決してもとに回復しない。それで特別丈夫な染料を使用すべきである。

ラニタールと羊毛との混紡

ラニタールは或る種の目的には使用出来る。然し將來は羊毛と混紡することが最も適當である。混紡する場合は羊毛50%、ラニタール50%が普通である。或はラニタール75%、羊毛25%の場合もある。之等混紡したものは製氈材料に好適なる製品である。此混紡製品は洋服地、下着、各種の衣服に適する。尚皺がよらない。然し湿润する場合にラニタールの弱いことは改善すべきである。尚其上しみに犯される傾向がなく、羊毛の如く温い。然し他の形のカゼインと同様にバクテリアに犯され易い。オランダの化學者 Smit Van der Heide の説によると土壤或は肥料中より分離した、或は大氣より傳染により集めた殆んどすべてのカゼイン分解微生物は人造羊毛を犯し得るものである。

鑑別法 ラニタールと人造羊毛とを定性的に區別するには燃焼によるのが便利である。即ちラニタールは羊毛より幾分速かに燃え決して膨張しない。宛も羊毛の燃えるが如き臭氣を出す。ラニタールと羊毛とを鑑別するに顕微鏡によるとか紫外線による螢光による方法等があるが、化学的試験が更に正確である。ラニタールを室温に於て數分間苛性ソーダの10%溶液で處理した後洗滌し、メチレン・ブルーの1%溶液に浸漬し、再び洗滌するとラニタールは深青に

染るが、羊毛は緑青色に着色するにすぎない。

Da Schio の提案した定量法は稀薄な苛性ソーダ溶液に対するラニタールと羊毛との溶解度の相違によるものである。ラニタールと羊毛との混紡品 2g を切取り苛性ソーダの 20% 溶液 100 cc 中で攪拌して、30°C に於て 3 時間保持して、次に 100 メッシュ 篩上にて濾過する。此方法によると全羊毛を溶解するがラニタールは溶解せずに残る。此残渣を水洗して次に稀薄なる醋酸液にて洗ひ 105°C に於て重量一定となるまで乾燥する。苛性ソーダ中にラニタールは 9.5% 溶解するが故にもとの混紡品 2g 中に此ラニタールの含まれる重量を出すには定量で出たラニタールの量に 1.1 を乗すればよい。105°C に於て乾しもとの繊維中の水分の % を定量して、羊毛の割合を差によつて計算する。

カゼイン繊維の苛性ソーダ溶液中の溶解度は次の通りである。

苛性ソーダの 20% 溶液中に 30°C に於て浸漬する時間	ラニタールの 重量減
1 時間	7 %
2	10.4
3	13.3
4	15.4
5	18.5

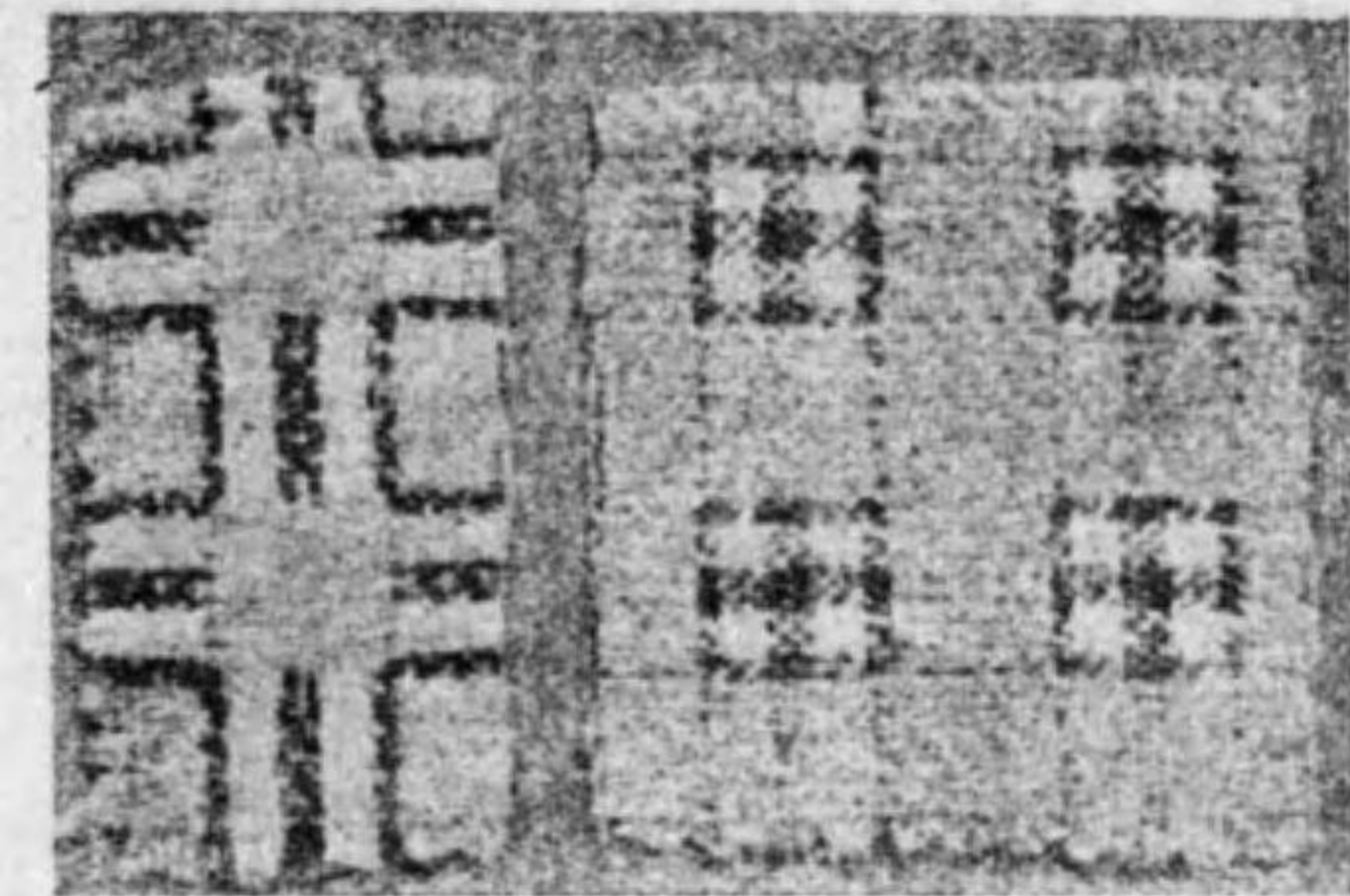
苛性ソーダ溶液中のラニタールの溶解度の温度の影響は次の通りである。

20% 苛性ソーダ溶液の温度	3 時間後に於ける ラニタールの重量減
20°C	8.2%
30	9.5
40	22.0 (?)

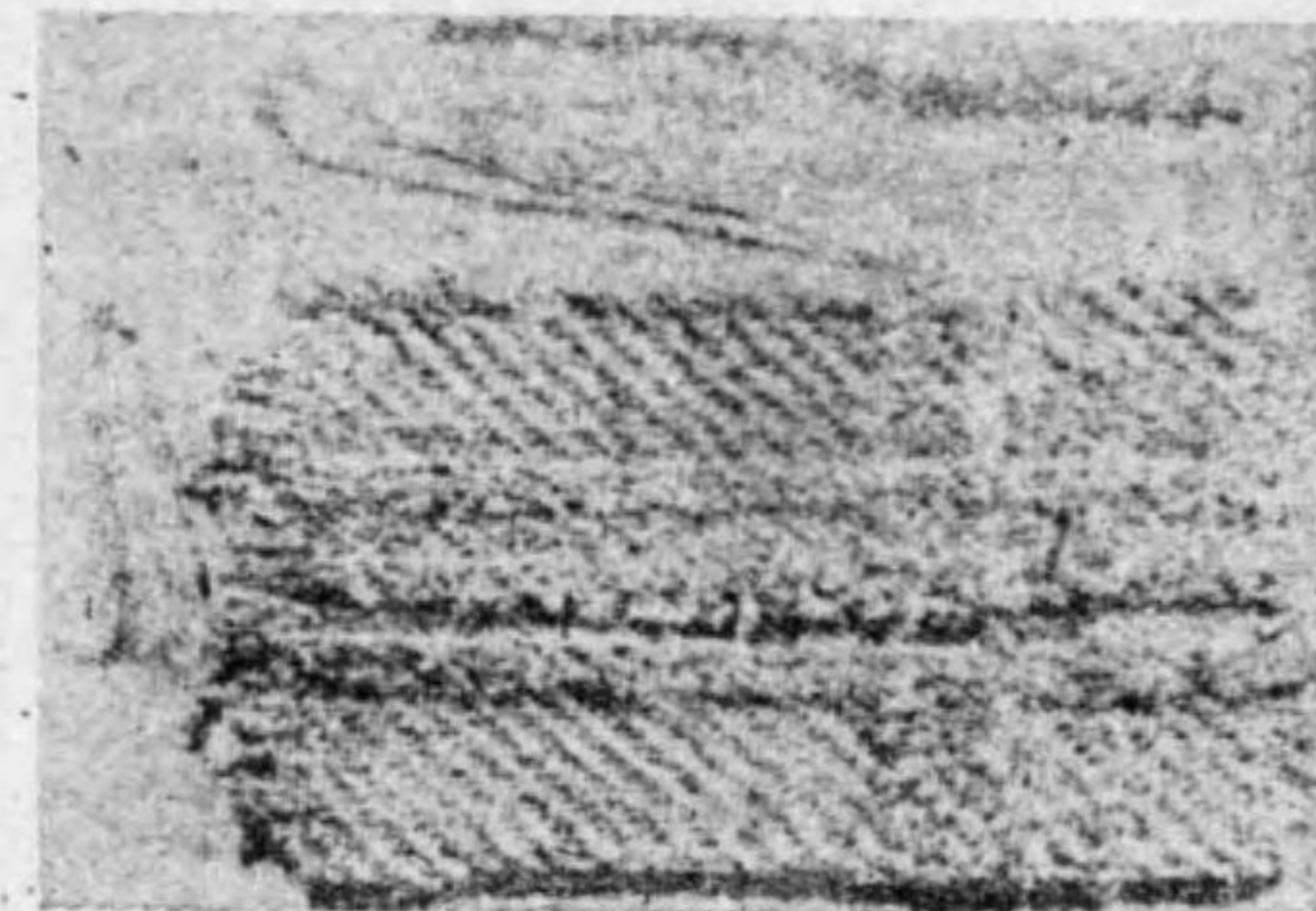
カゼイン製品であるラニタールの将来性に就いて信頼を以て豫言することは尙早である。イタリー以外の歐洲各國でも大戦前大いに興味を展開した。アメリカに於ても同様にビスコース人絹製品と混紡の可能性、柔軟性を減少し、柔軟性を除去することの可能性、初期技術上の類似性等すべて合成品に対する廣い興味を引いている所から考察して終には人造羊毛は商品的重要性を勝ち得ることを示している。

75% ラニタール、25% 羊毛の洋服地を示すと第2圖の通りである。又 50% ラニタールと 50% 羊毛のズボン地を示すと第3圖の通りである。

カゼイン人造羊毛製造の特許はフレデリック・トッテンハウプトを以て嚆矢とすることは既に記述した所である。同氏の最初の方法¹⁾は 1906 年に発表したもので、カゼインをアルカリ性溶液に溶解して、次いで細い糸の形で凝固液中へ押出すのである。アルカリ液に清澄に溶解する純粹なる市販カゼイン 100 g, フォルムアルデヒド溶液 100 g, 酒精 400~600 g の成分の凝固



第2圖 ラニタール 75%, 羊毛 25%
混紡の洋服地



第3圖 ラニタール 50%, 羊毛 50%
混紡のズボン地

浴にて糸に凝固させるのである。又アルカリ液に混濁状態で溶けるカゼイン 100 g を水 400~500 g, アンモニア 200 g に溶解して、工業用濃硫酸 50 g, フォルマリン 100 g, 酒精 400~800 g の組成の凝固浴中に押出すのである。牛乳から鹽酸で以てカゼインを沈澱させ、水洗し、濕潤の儘アンモニア 700 g に溶かし、冷却後溶液が糸を引くまで充分永く湯浴上で加熱する。凝固浴としては氷醋酸 50 g, 酒精 400~800 g の組成のものである。尙アルカリ性溶液として考えられるものはカリ液、ソーダ液、水酸化カルシウム、アミン鹽基類、

1) ドイツ特許 170051

アンモニウム鹽基類等がある。又同氏¹⁾は人造纖維製造に水・アルコール混合液のカゼイン溶液を使用した。アルコールと水との割合が80:20に於てのカゼイン溶液はカゼイン1に對して液體1.5の割合である。更らに同氏²⁾はカゼインを鹽化亞鉛によつて紡絲液を造つた。例へば乾燥カゼイン10に對して鹽化亞鉛5~8、水10~20の割合にして溶解する。此液を細い絲の形で凝固浴中に押出すのである。凝固浴は水、稀薄酸、薄いアルコールの組成である。次に凝固浴中に添加せられているフォルムアルデヒドで處理して人造羊毛を製造する方法を行つた。しかし同氏の方法では絲が脆く且かたすぎた。そこでフェリチーは先づ工業的に紡絲が易く出て且つ使用し得る絲を紡ぐことの出来る原料のカゼインを製造する條件を發見するに苦心した。

フェリチーは次の方法でカゼインの製造を行つた。即ち100lの脱脂乳を40°Cに熱し、66° Bé 硫酸110 cc (前以て990 ccの水で薄めたもの)を加えるとカゼインが沈澱する。凝固する瞬間のpHは約4.9~5である。然しかくして沈澱したカゼインは紡絲には使用出来ない。よつて100lの牛乳に20°Cに於て66° Bé 硫酸160 cc (豫め140 ccの水で薄めたもの)を加えるとカゼインは沈澱して来る。此の凝固する時のpHは4.6~4.7である。此pH價が從來市販の乳酸及び硫酸カゼインの製造に應用されて來た最低のpH價即ち最大の酸性度である。此時には上述の硫酸110 ccを添加した場合よりも、紡絲すると好結果が得られるが、それでも出來た絲のくつつき合い、又もろくなる缺點はまぬがれない。遂に同氏は100lの牛乳に20°Cで66° Bé 硫酸250 cc (2250 ccの水で薄めたもの)を加えると人造羊毛製造に完全に適したカゼインを製造することに成功した。此量の硫酸を加えると凝固の瞬間の乳漿のpH價は2.9~3である。即ち紡絲に適したカゼインを得るには完全沈澱に丁度必要な丈け、次に過剰な分を加える様に2回に分けて加えるが最もよい。第1回目の硫酸添加でカゼインは細い沈澱となつて凝固する。第2回目の添

1) フイツ特許 203820

2) フイツ特許 183317

加で外觀の再溶解が起るが實際はカゼイン粒が極めて微細な形に分離するに過ぎない。

フェリチーは20°Cに於けるカゼインの沈澱の際にはpHが4.7以上であつてはならないことを確めた。又酸の量を加減することにより、出来る製品の性質を變化させることが出来る。即ち凝固する時に用いる酸量が少なれば少い程即ちpHが高くなればなる程、絲の強度は増すが、然し同時に柔軟性が減少してくる。そうして遂には互にくつつき合つた絲が出来る。之と反對に酸の量が増してくると、増してくる程絲の柔軟性は増してくるが、かくすると強度をぎせいにしなければならない。

人造羊毛用カゼインの製造には總ての無機強酸、並に有機酸が使用せられる、又兩方の混酸も使用出来るが何れの場合もpHは4.7以下にすることが大切である。

凝固後極く微細なカゼイン粒を大きくするためにカゼイン液を加熱しているが、此温度は65—68°C以下に保つことが必要である。そうでない場合はアルブミンが凝固して、カゼインに混合してきて紡絲行程がさまたげられる。又加熱をあまり永くすると、出来る絲の強さが減じてくる。

普通の市販のカゼインの水分含有量は壓搾直後乾燥して10—12%とする。人造羊毛用カゼインの場合はペースト状のままアルカリに溶解して使用する。

人造羊毛用カゼインの工業的製造法は脱脂乳を冷却用二重壁を有する攪拌槽の中に満し、温度を20°Cに保つ。次に稀薄なる硫酸を2分する。100lの脱脂乳に對して280 ccの濃硫酸を9倍の水に薄めて20°Cに保つ。最初の半分を靜かに注ぎ込み均一に乳液中に分散させる。30分攪拌して次の半分の硫酸液を加える。蒸氣ジャケットにて45°Cに約1時間熱しつゝ攪拌した後30分間放置して上澄液を取り、壓搾して水分を除く。

此方法で製造したカゼインから出來た絲は強度も柔軟性も何れも優秀である。柔軟性をぎせいにし更に強度の大なるものを得るには加える硫酸の量を

少くするとよいが、脱脂乳 100 l に対して濃硫酸は 170 cc を以て限度とする。かくの如く貴重なる發明も根本となる基礎的研究が重要であることが以上によつてよく理解されると思はれる。

紡糸の目的のためにカゼインの溶液を造るには苛性ソーダ或は苛性カリのみが使用せられ、他のアルカリにては紡糸に適した液が得られないので實用上苛性ソーダが用いられている。

紡糸液の工業的製造法は次の通りである。

カゼインが凝固後乾燥したものならばカゼインを粉碎して、ジャケットのついた溶解槽の中へ入れる。普通に水分含有量 10% のカゼイン 100 kg に対し 24°C の水 200 l を加えてよく攪拌して一様に水に浸漬する。2—3 時間後之れに稀薄な苛性ソーダ溶液を注ぐ。最初は強く攪拌して後時々徐々に攪拌する。數時間 24°C に保つとカゼインは溶解して粘稠な液體となる。ここで水を注意して加えて全體の容積を 550—600 l とする。

稀釋後温度を下げて得られた粘度を變化させない様にする。次に此カゼイン溶液をビスコース人絹工業と同様に熟成させる。熟成期間は一般に 48 時間位である。

又乾燥を行はなぬ濕潤カゼイン即ち壓搾後其乾燥重量の 200% 乳漿を含むカゼインは其まゝ溶解槽の中へ入れる。此際は最初の 200 l の水を加える必要はない。

糸を凝固させるに次の方法により更に容易にすることが出来る。即ち二硫化炭素を適當な形にしてカゼイン溶液の中へ加える。例へば石鹼液を温めて苛性ソーダの存在の下に二硫化炭素で處理するとオレンジ色の液體が出来る。之を紡糸の數時間前にカゼイン溶液の中へ注ぐ、かくすると密度を減少させずにカゼインの濃度を減少させ糸の凝固を早くし糸に大いに柔軟性を與える。

カゼイン溶液の中へ或る一定量のビスコース液を紡糸の數時間前に加える。此時得られる纖維はカゼインと纖維素からできていて、純カゼイン糸とは異つた性質を有する纖維ができるわけである。かくすると種々異つた性質を有する

紡績用纖維が造られる。故に市販のカゼインはビスコースを添加すると纖維の製造に應用せられる可能性がある。加えるビスコースの % が多ければ多い程ますます其カゼイン使用の可能性が大となる。艶消のためには一般に用いられている通り酸化チタン其他をカゼイン溶液中に加える。

紡糸はビスコース人絹工業に似ており、同じ紡糸機が使用出来る。ただ凝固槽に多少の差異がある。但し 35% 以上ビスコースを含むカゼイン液の時はこの差異は不必要である。紡糸速度は粘度によつて異なるが 1 分間 80—120 m である。

純カゼイン溶液はビスコースよりも凝固がおそく且つ容易でないから浴の酸の濃度をビスコース人絹工業の場合よりも大きくする必要がある。又同じ理由から紡糸浴の温度もビスコースよりも幾らか上昇させている。大體 52—53°C が適當である。

凝固浴の組成の一例を示すと 1 l 中に 140 cc の濃硫酸、400 g の芒硝を含有するものである。此外ビスコース人絹工業の場合と同様にカリ明礬、硫酸アルミニウム、少量の醋酸錫等を加えている。即ち 1 l 中に 150 cc の濃硫酸、150—200 g の硫酸アルミニウム及び 75 g の食鹽を含んでいる。アルミニウム鹽類は糸の固化を速にし、食鹽は糸が溶解するのを防ぐ、二硫化炭素を加えた純カゼイン溶液の凝固にはこの特殊の組成の浴を用いるが、ビスコースを混合した溶液は混合したビスコースの % に應じて硫酸の含有量を減じて上述の量の 55% まで低下させる。かくしてビスコースの % が大になればなる程浴中の酸性を弱く、温度を低くする。

出來た糸は強酸性であるから水洗して脱酸を行ふ。凝固後すぐに水洗するとカゼイン纖維は再び溶解し、混合纖維は非常に損傷を受ける、故に水に不溶解なものにする目的でフォルマリンを用ふ、しかし糸の膨脹を防ぐために此溶液中には常に食鹽を添加する。食鹽が 1% 以下の時は糸は膨脹するが 10% 以上の時は收縮する。この浴の一例を示すと 12% 食鹽水 90 部と 40% フォルマリン 10 部から成る組成である。然しフォルマリンの濃度が段々大になる様に數

個の浴で順々に固化を進めて行くのが最も都合がよい。

人造羊毛を造る場合は紡糸後すぐ糸を切断し、然る後アルミニウム鹽を含む酸性の12%食鹽水の浴中に入れる。出来た糸はよく離れる。

カゼイン繊維はこの不溶化浴中で強く収縮する特徴がある。カゼイン人造絹糸はポビンの上に引張られて捲かれるが故に収縮の影響を受けないが紡糸後すぐ切断した人造羊毛は大いにその影響を受ける、故に繊維は良好なカールの影響を受ける利点があるが、一方紡糸の時にあつた細さが變化する。

不溶性になつた繊維は水洗して酸及び鹽類を除く、人造羊毛は流水で2~3時間、ポビンに捲いた人絹はそのまま16~24時間水を流して水洗する。最後に乾燥を行ふ。其温度は45~60°Cをよしとする。その前に普通つ艶出浴中で艶出しを行ふ。

かくの如く人造羊毛の後處理はビスコース人造羊毛と異り脱酸及び漂白の必要がない。脱硫の行程は不溶化行程に變る。實際に於て人造纖維用カゼインは今日では既に出来上りの製品を買はねばならない状態である。之はカゼインなる物質の性質上止むを得ないことである。何故かといへば此人絹工場が存在する地域では比較的少量の脱脂乳しか集めることが出来ないのである。故に大抵の場合水分含有量10%のカゼインを原料とすることになる。

装置は溶解槽及び熟成槽に限られているので機械的の方面はビスコース人絹よりも簡單である。紡糸機は全然ビスコース工業のと同じであるがためにこれを改良して使用することが出来る。カゼイン人造羊毛の後處理装置の操作原理はビスコース人造羊毛の場合と同様である。

2. 大豆蛋白より人造羊毛の製造

牛乳カゼインより人造羊毛を製造する方法はイタリーより起り歐洲各國に於て工業的に實施せられており、その織物も實用せられた。之等のことは前節に於て述べた通りである。

ボイヤー (R. A. Boyer) によると大豆¹⁾の種類が異るとこれから得られる大豆蛋白の種類も異り、又大豆の栽培せられている土壤の成分は大いにその蛋白質の性質に影響を及ぼすものである。従つて人造羊毛の原料に使用する大豆に就いて一定不變の性状のものを供給するためには嚴密に分析した且つ肥料の定まつたものを與えた土地に於て大豆の純粹なものを栽培せねばならない、それが大豆蛋白人造羊毛製造の根本的に必要なことである。

昭和15年7月頃の大豆蛋白人造羊毛は羊毛に比較して80%の強さであつて、牛乳カゼイン人造羊毛、羊毛の様に容易には水にぬれない。即ち耐水性の大豆蛋白人造羊毛が製造せられている。この大豆蛋白人造羊毛は乾燥しているとき或は濕つているときいずれの場合も伸びる性質があるが、牛乳カゼイン人造羊毛の如くかびの生えることがない。羊毛や木綿とよく混紡が出来て、又木綿、羊毛などの紡績機械にかけることが出来る。1940年には1000ポンドの大豆蛋白人造羊毛を製造する試験装置がアメリカに於て出来ている。アメリカの如く牛乳カゼインの生産のある所で大豆蛋白人造羊毛が牛乳カゼイン人造羊毛より良質であつて有望であると考えている。

日本に於ても昭和12~13年頃より大豆蛋白より人造羊毛製造の研究が各研究所、纖維研究室、人絹工場に於て盛んに行はれた。

昭和産業株式會社に於て製造していたシルクワールは大豆蛋白人造羊毛を製造し、之と柞蠶絹糸と半々にて紡績したものである。洋服地その他の織物が出来ていた。

なほ鐘紡株式會社、倉敷絹織株式會社、日本人造纖維株式會社、新興人絹株式會社、帝國人絹株式會社、豊年製油株式會社、東京工業大學、東京工業試験所、東洋紡績株式會社、東洋レーヨン株式會社等に於て大豆蛋白のみより人造羊毛を製造して他の天然纖維或は人造纖維と混紡し、或はビスコース人造絹糸製造の際に大豆蛋白を20~50%を混ぜて紡糸するなど盛んに研究が進められ

1) Boybean Protein Fibers Experimental Production, Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 1549

ていた。大豆蛋白人造羊毛は自然に縮絨性を附與し、又特に縮絨性に富む紡糸方法の研究が行はれ、酸性染料に對する染色性、保温性、フェルト性など大豆蛋白人造羊毛には種々の興味ある性質がある。然し繊維の強さ特に濕潤時に於ける強さは問題であるが、ビスコース人造絹絲との混紡により、乾燥時に於てデール當り 15g、濕潤時に於て 0.7g 位の強さの繊維が得られていた。なほ一度紡糸して後に再び巻き取り、張力をかけると繊維の強度を増す原理に基きその強さを増すことが出来る。

又ビスコース人造羊毛に大豆蛋白を混ぜて紡糸する際にビスコース中のアルカリによつて大豆蛋白の分解を受ける量が最初は 50% 以上であつて、従つて出来上つた繊維の中に残る大豆蛋白の量は半分以下であつたが、研究の進むに従つて 70~80% 以上も繊維の中に大豆蛋白が残るようになっていた。

東洋レーヨン會社の三好重雄博士¹⁾は繊維形成能を有する物質の性質はその粘度にて概略を知り得るとし、先づアルカリにて大豆蛋白を溶解し次に硼酸又は硼砂などの緩衝液を加えて希望する pH とし、その溶媒を用いて粘度を測定して、これをポルソン²⁾ (Polson) の式に適用して大豆蛋白分子の軸比を求めた。Polson の式は次の通りである。

$$\eta_{sp} = 4.0 G_0 + 0.098 G_0 (l/d)^2$$

$$\eta_{sp} = \text{比粘度}$$

$$G_0 = cV \quad c = 1 \text{ cc 中の溶質の g 數}$$

$$V = \text{水和せざる溶質の比容積}$$

$$l/d = \text{軸比} \quad l = \text{分子の縦の長さ}$$

$$d = \text{分子の横の長さ}$$

脱油に使用する有機溶剤により蛋白質は形状を變化し軸比に差を生ずることを認めた。この場合各溶剤中エチルアセテートにて脱油した蛋白質の軸比が最大であり、このものは繊維製造用には良好であるとした。脱油大豆より蛋白を

1) 纖維素工業, 昭和 16, 17, 463.

2) Svedberg, Die Ultrazentrifuge, 40.

抽出するに使用する酸アルカリ及び鹽類によつても蛋白質の軸比は變化し、酸及びアルカリにて抽出した蛋白質は軸比高く、鹽類抽出のものは低い。

尙¹⁾ NaOH—NaSH 混液にて大豆蛋白質を抽出し溶解して紡糸液を調製するに蛋白質の抽出量多く、その溶解に際しては紡糸液は特殊の粘度變化をなし、紡糸液として好ましい性質を示すことを認めた。

エチルアセテート及びアセトン²⁾などで脱油した脱油大豆から採取した大豆蛋白より繊維を製造すると良好な製品を與える。エチルアセテート及びアセトンで脱油するときは之等の一部は分解して醋酸を生ずる。この有機酸が酸變性に重大なる影響を及ぼすものと考え、有機酸を溶解したエタノールで脱油大豆を處理すると軸比が大となり、同じ値を示すことから溶剤による變性は脱油中溶剤の一部が分解して生じた有機酸によることが大きい原因の一つとした。

又³⁾大豆蛋白繊維製造の場合に紡糸液の粘度と熟成度とを測定すると便利であるとし、フォルマリンを使用して熟成度を知り更に之に鹽類を添加するとその終點が明となり測定が容易であることを明にした。

不純物⁴⁾を含まない大豆蛋白ほど良好な繊維を生ずることは勿論であつて、大豆蛋白中に含まれている不純物は炭水化物であり、その主成分はペントザンとガラクトンとである。0.05% の苛性ソーダ並に鹽類溶液などで抽出すると炭水化物の含有量の少い蛋白が得られる。脱油に用いる溶剤中アルコール類で脱油したものの中には炭水化物の含有量は少い。アセトンにて脱油した脱油大豆より採取したものが炭水化物の含有量が最低である。大豆の炭水化物の中ペントザンは種皮に多く含まれているので皮を含まない脱油大豆から蛋白質を採取するとペントザンの含有量は少ない。この蛋白質で繊維を製造した所良好な性質を有する製品が得られている。

1) 纖維素工業, 昭和 17, 18, 435

2) 同上, 昭和 17, 18, 407

3) 同上, 昭和 17, 18, 440

4) 同上, 昭和 18, 19, 263; 昭和 18, 19, 268

大豆蛋白ケーキ¹⁾を室温で貯蔵するときは貯蔵時間が永いほどそれより製造した紡絲液の凝固性が低下して紡絲が困難となる。それ故に蛋白質ケーキは採取後成るべく早く紡絲液とすることが望ましい。然し 0—2°C の如き低温で貯蔵した場合は貯蔵時間が永くとも凝固性は低下しない。室温にて貯蔵した蛋白質ケーキより調製した紡絲液は熟成時間 15—20 時間のものが凝固性がよい。

脱油大豆²⁾より蛋白を採取するに使用する抽出剤により蛋白質分子の軸比に差が生じ形状に相違がある。種々の抽出剤で抽出採取した蛋白質で紡絲し、製造した繊維の諸物理的性質の試験の結果、鹽酸及び 0.05% の苛性ソーダ液で抽出した蛋白質がよい性質の繊維を與える。蛋白分子の軸比も之等のものは大きいので繊維を製造するには一般通則に従ひ蛋白質も軸比の大きいものを選び使用することが必要である。又ペントザン含有量の少い蛋白質は又良好な性質繊維を與える。製造した繊維より織物を造るのにフェルトにして帽子にするのが最もよく、次はステーブル・ファイバー若くは絹短繊維と混紡してサージとするのが良い。純蛋白繊維の外ビスコース人絹に蛋白質を溶解したものを紡絲して得た蛋白質含有人造絹糸にて毛糸を造ることが出来る。この毛糸から婦人、小供用スーター、肩掛、及びパンツ等の編物を造ることが出来之れ等はかなり耐久力があり良好である結果が得られている。

エチルアセテート³⁾、アセトン、メタノール等にて脱油するとき大豆蛋白質が變性する原因はそれ等溶剤の一部が分解して生じた有機酸のために酸變性が起るのが主原因と考えたので、更に脱油大豆をエタノール性稀薄有機酸で處理し、この處理⁴⁾を行つた蛋白質にて繊維を製造した所その繊維の性質は優れていることを諸物理的性質から明にした。

要するに大豆蛋白質の分子の軸比の大きいものは繊維製造用に適し、大豆蛋白質を繊維製造の工業的用途に對する知見を得た。

- 1) 繊維學會誌, 昭和 19, 1, 8; 1, 13
- 2) 繊維學會誌, 昭和 19, 1, 265
- 3) 工業化學雜誌, 昭 19, 47, 65
- 4) 繊維學會誌, 昭 19, 1, 341

小室利光¹⁾氏等の研究によると大豆蛋白質を二浴式紡絲を行い、充分緊張を加えると乾燥時の強度は 1 g/den 前後の纖維を製造している。

其中間製造實驗によると脱油大豆に 0.3% 亞硫酸ソーダ溶液を加え、温度を 25°C とし、2 時間攪拌して蛋白質を抽出する。濾過、清澄後の蛋白質溶液に適量の稀硫酸を加え pH 4.5—4.7 として蛋白質を沈澱させる。濾別、除水して得る蛋白質ペーストは水分 65—75% を含み、收量は原料の脱油大豆に對して約 16% である。

得たる蛋白質ペーストは直ちに溶解して紡絲液を製造するのが最善とするが、貯蔵を必要とする場合は 5°C 以下で水分の凍結を起さない程度の低温に於て空氣との接觸を極力避けて保存する必要がある。この注意を怠るときは紡絲原液となした際の粘度低下が著く急激であつて、溶解後數時間で全く粘稠性を失ひ紡絲不能となることが多い。以上が蛋白質の抽出である。次に紡絲原液を造るには蛋白質ペーストを先づ捏和機中にて水を少量づつ加えながら充分捏和した後、4—8% の苛性ソーダ液を徐々に加えて溶解する。溶解温度は 25°C、時間は 3—4 時間である。原液の組成は蛋白質 14.4—14.8%、遊離苛性ソーダは 0.5—0.55% で適當な粘度のものが得られる。更に 0.5% 程度のモノポール油を加えた場合もある。原料 100 重量に對して紡絲液 100 容積が得られる。原液の脱泡、熟成は 15°C に於て 1 日間行ふのを原則とする。

次は紡絲である。孔径 0.08 mm, 500 孔の紡絲口金を用い 2 錘で紡絲を行

紡 糸 條 件

	浴 組 成			浴の温度 °C	紡糸速度 (m/min)	浴 長 (cm)
	硫 酸 %	硫酸ソーダ %	硫酸マグネ シウム %			
第 1 浴	2.5	15	5	40—50	10—15	100—120
第 2 浴	—	8	8	30—40	12—25	100—120
第 3 浴	—	8	8	80—90	40—60	100—120

- 1) 東工試報, 昭 17, 37, 305
同 昭 20, 40, 1, 47

ふ。紡糸の條件は上の如くである。

第1浴に於ては出来る限り緩い速さで紡糸し、第2浴では絲條に附着している酸を洗滌し、第3浴に於て高温にて4—6倍に引伸して行ふ。

5倍以上に引伸す場合には絲條の膠着を起し易く、之れは凝固不完全の状態に急激なる緊張を興えるためであるので之を防止するために、引伸しの際は蛋白質の等電點附近のpHで行ふこと、これがためには紡糸原液中のアルカリ結合蛋白質の分解を充分に進めると共に、引伸しに先立ち絲條に附着している酸を洗滌しておくこと、引伸し浴の温度を高め熱による凝固の促進をはかることなどの改善を行つた。

よつて第1浴の硫酸濃度を2.5%に高め、第2浴に於て絲條に附着せる酸を洗滌し、第3浴に於て浴温80—90°Cにて引伸しを行ふ三浴式紡糸法を行つた。且第3浴のpHを4.5附近に保つた。なほ第2浴の洗液には蛋白質の膨潤抑制のために鹽類溶液を用いた。之によつて絲條膠着の防止の目的は略ぼ達せられた。引伸しを少しく緩かに行ひ得るならばこの問題は完全に解決し得るとした。

次に後処理を行ふ。それにはホルマリン処理を行ふ、フォルムアルデヒド5%、鹽化ナトリウム10%の浴を使用し25°Cに於て24時間処理する。硫酸アルミニウムを4%加えたものもある。

このホルマリンによる後処理は緊張の下にて行ふ必要がある。緊張状態なく後処理を行ふと纖維の收縮が起り光澤は消え強度も低下する。

水洗、乾燥も亦緊張の下で行ふのが望ましい。

要するに製造法の概略は脱油大豆から稀亜硫酸ソーダ溶液を以て蛋白質を抽出、濾過後pH4.5—4.7となる如く硫酸を加えて、蛋白質を沈澱させ、この沈澱を水洗、脱水後、薄い苛性ソーダ溶液に溶解して紡糸原液を製造する。紡糸原液は濾過、脱泡後、硫酸・硫酸鹽系紡糸浴中に紡出し、次に熱硫酸溶液中にて引伸し処理を行い、ポピン或は木枠に捲取つた後、緊張状態に於てホルマリン処理、水洗、乾燥を行つて製品とする。

製品の性質 以上の如くして製した大豆蛋白纖維の強度、伸度は次の通りである。

	織度 (den)	乾燥強度 (g/den)	濕潤強度 (g/den)	乾燥伸度 (%)	濕潤伸度 (%)	測定時の濕度 (%)
(1)	2.71	1.04	—	38.9	—	59
(2)	2.62	0.96	0.47	44.6	67.0	60
(3)	2.71	0.96	0.42	44.6	57.2	60
(4)	2.78	0.87	—	42.7	—	62

(2)はホルマリン処理の際浴に4%の硫酸アルミニウムを加えたもの、

(3)は之れを加えないものである。硫酸アルミニウム処理を行ふと濕潤強度が多少向上する傾向がある。

小室¹⁾氏の以上の方法にて製した大豆蛋白質纖維の顯微鏡的觀察によるとその表面に微細な窪みが存在する、その形状は紡糸並びに引伸し處理の條件によつて異り、引伸しの充分でない纖維に於ては斑點状であり、充分引伸された纖維では細長くなつてゐる。纖維の横断面は略ぼ圓形であるものと、凸凹のあるものがある。凸凹のある纖維では皺が溝状に纖維の方向に通つてゐる。

大豆蛋白質纖維の紡糸したまゝのもの、或は處理を施したものに就いて、浸漬法により纖維軸の方向並びに之に垂直なる方向の屈折率を測定して複屈折度を求めたるに、正の複屈折を示し、複屈折度は伸長處理によつて向上するが、フォルムアルデヒド處理によつては殆んど變化しない。

大豆蛋白質纖維を金屬或は染料を以て染着し、偏光顯微鏡を以てその二色性を觀察した結果によると酸性メチレン・ブルー、酸性サフラニン、酸性ビスマーク・ブラウン等の酸性、鹽基性の有機染料を以て染色した場合に於てのみ微弱な二色性を示す。即ち光學的に異方性である。

尙其他櫻田一郎、岡村誠三²⁾兩氏及び加藤嵩一³⁾氏も大豆蛋白質纖維の顯微

1) 東工試報, 昭和20年40回, 1, 38

2) 人絹界, 昭和13, 6, 314

3) 人絹界, 昭和16, 9, 224

鏡による研究を行つている。

小室¹⁾の大豆蛋白質の X 線の観察によると大豆蛋白質の X 線圖はその抽出法の如何に拘らず同じで、2 個の干渉環を認め、それ等の格子間距離は 4.6Å 及び 10.2Å であるとした。尙大豆蛋白質を乾燥水蒸氣中にて加熱処理或はアルカリ処理を行ふも、その X 線圖は殆んど變化しない。フォルムアルデヒド処理を施すと内側の干渉環の強度は増大する。

大豆蛋白質繊維の X 線圖は蛋白質粉末と同様に一般に繊維組織を示さない。然し次の場合は繊維組織を示す、即ち鹽類溶液を以て脱脂大豆より抽出して得た大豆蛋白質を苛性ソーダ或は尿素水溶液に溶解して紡糸原液とし、紡糸して得た繊維を加温鹽類溶液中で引伸し処理を行い、緊張状態のまま乾燥した繊維の X 線圖に於ては 2 個の干渉環は赤道上に於て弧をなし、又不明瞭ながら 3.7Å の面間距離を示す新しい干渉弧の出現が認められる。この様な繊維組織を示す繊維もフォルムアルデヒド処理を施すと X 線圖の繊維組織を失ふ。

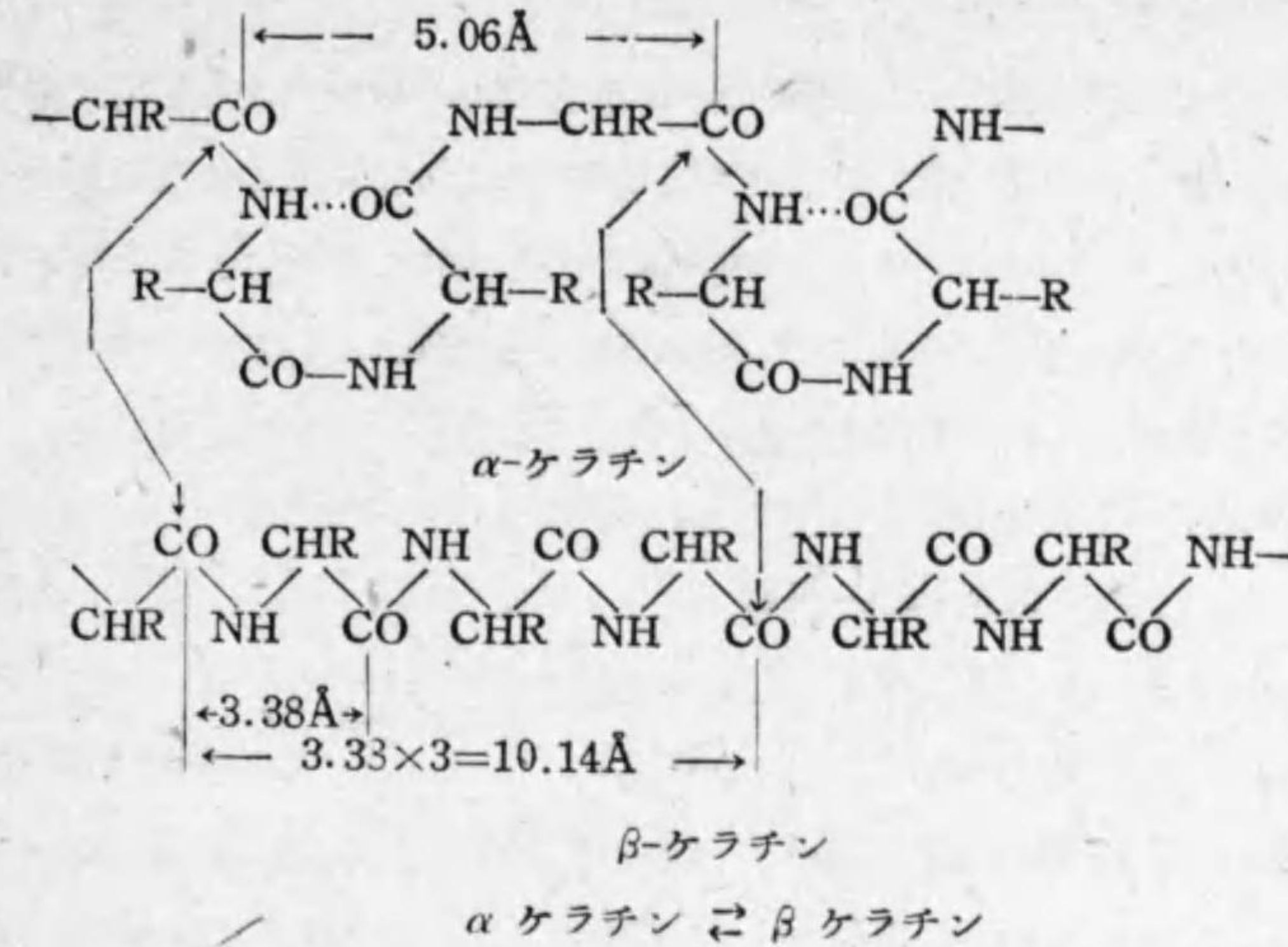
尙球状蛋白質が引伸し処理により X 線的に繊維組織を示すに至る原因として分子の排列の結果としてポリペプチド連鎖 (—NH·CO—) が排列するに基づくと考えた。これはアストブリー²⁾ (Astbury) の主張する蛋白質分子内のポリペプチド連鎖の結合の轉換によるとする説に批判を加えたものである。

アストブリーは蛋白質の變性に関しては、球状蛋白質の分子に於てはポリペプチド連鎖が折疊まれた状態で存在しており、變性して引伸されると、この連鎖の或る部分が開き隣の部分と新しい結合を生じて長い並行のポリペプチド連鎖が生成する。これがために X 線圖に繊維組織が現はれると説明している。今 αケラチンと βケラチンの變性による移動の状況を化學構造式で示すと次の通りである。

アストブリー等は球状蛋白質である エデスチン (Edestin) を尿素水溶液に溶解して變性させて、之れから造つた皮膜を引伸して X 線寫眞を撮つた結果、

1) 東工試報, 昭 20, 40, 1, 42

2) Astbury, Dickinson and Bailey, Biochem. J., 1935, 24, 2851



βケラチン型の繊維組織を示す圖を得た。又吳祐吉、野口順藏兩氏¹⁾は大豆蛋白質の一種のグリシニンに就いて實驗しているが、グリシニンに就いてエデスチンと同様な結果を得ている。之等の實驗に於ては何れも皮膜を引伸しているが、小室氏は繊維に就いて行つたものである。この點は前2者と後者とは異つてゐる。

次に之等の結果を表にて示すと次の通りである。

蛋白質皮膜或は繊維の面指數と面距離 (Å)

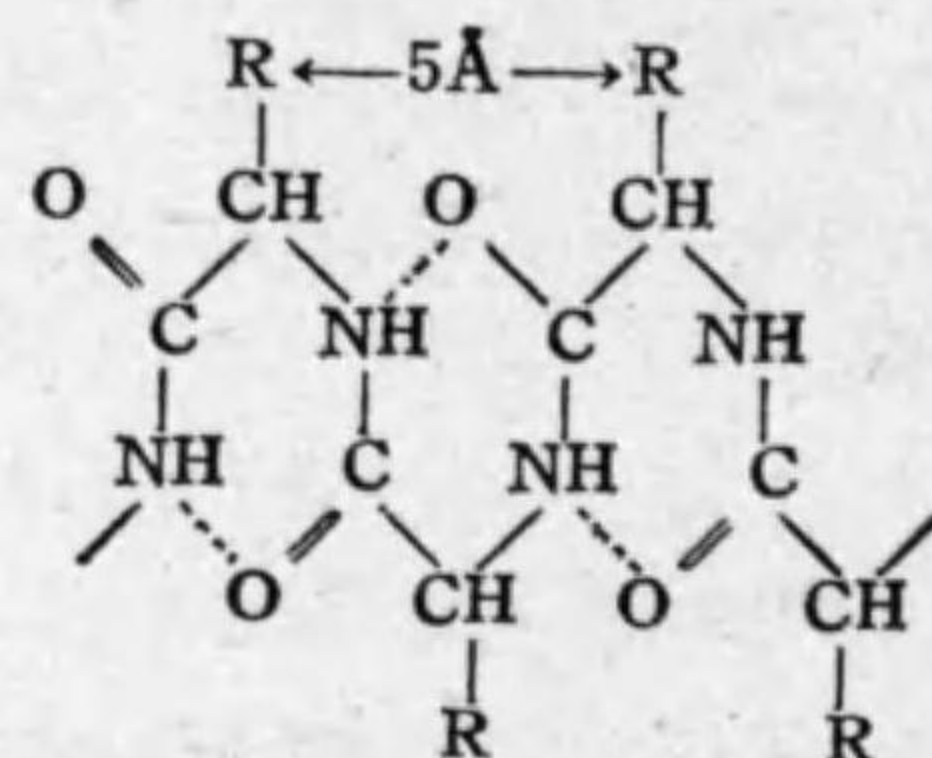
蛋白質	面指數	001	200	210	021	—
βケラチン Astbury	實驗者	9.8Å	4.65	3.7	3.4	—
變形エデスチン皮膜 Astbury		10	4.5	3.7	3.3	—
變形グリシニン皮膜 (吳)		10.95	4.65	3.7	3.4	4.19
大豆蛋白質繊維 (小室)		10.2	4.6	3.7	—	—

尙其他に大豆蛋白質或は大豆蛋白質繊維の X 線的研究として 櫻田一郎、岡

1) 日化, 昭和 14, 60, 427

村誠三氏¹⁾の研究がある。

東大理学部化学教室水島三一郎教授、島内助教授等の²⁾研究によると同氏等の有機化合物の分子内構造に就ての十数年間の研究により蛋白質の構造に就き特にアストスプリー³⁾の α -ケラチン即ち羊毛の収縮した時の構造に批判を加え次の如き構造式が考えられるとして X 線的研究の格子廻折、各方面の機械的につきての研究から、下の式が都合がよいと新しく提唱し、その正しきことを各方面から證明すべく研究が進められている。



即ちトランス型で、分子内部廻轉の上から考えても上の形は安定であると説明している。詳細は今後研究の進むに従つて發表されることと思ふ。

三好重雄氏によると、大豆純蛋白質纖維 50% と捲縮ステーブル・ファイバー 50% を混紡したサージを硫化染料を用いて、紺と國防色に染色したものに就いての試験の結果はこのサージは外觀、觸感共に天然羊毛服地に似ており、着心地も耐久力も相當の成績を示している。このサージの試験結果は次の様である。

	紺サージ		國防色サージ	
	經	緯	經	緯
乾燥強力 (lg)	11.8	41.6	79.0	31.0
濕潤強力 (kg)	43.6	19.2	37.6	14.4
乾燥伸度 %	18.8	22.0	19.5	18.7
濕潤伸度 %	35.0	23.5	37.0	23.5

1) 人絹界, 昭 13, 6, 374

2) 昭和 22 年 5 月日本化学會高分子化学の討論會に於て講演

上記サージを織る前の紡績糸並に織物を解いて得た紡績糸の試験結果は次の通りである。

	(1) 織物にする前に硫化染料で染めた紡績糸	(2) 織物から解いて得た紡績糸	
		紺	國防色
乾燥強度	0.87	0.79	0.77
濕潤強度	0.42	0.41	0.38
乾燥伸度	14.2	14.8	8.3
濕潤伸度	14.2	14.8	8.3

上の試験によると紡績した糸は織機にかけて織物にしても上記の如く原糸より強伸度の低下することは僅である。

又羊毛と大豆蛋白質纖維とを用いてフェルトを製造すると兩者の混合状態よく、毛のみにて操作するのと異らず且製品の外觀、觸感とも在來のフェルトに似ており、更に染色に際しても酸性染料にて染色出来るので羊毛と混合するものではこれまで使用せられた材料のうちで最も優秀であるとの事である。羊毛と大豆蛋白質纖維との混合率は最高大豆蛋白質纖維 70% までに及ぶ。

羊毛と大豆蛋白質纖維各々 50% 混合のフェルトは國民帽にすると軽く觸感もフェルト帽と大差ない。大豆蛋白質纖維は帽子の原料として使用するのが當を得ているようである。

各 5 デール、3 インチの大豆蛋白質纖維並に捲縮ス・フ 50% 混合物にて毛糸を製造した。この毛糸の外觀はビスコースに蛋白質を溶解したものを紡糸して得た纖維より製造したものより見劣りがするが強度は強い。

即ち	乾燥強度 (kg)	0.94
	濕潤強度 (kg)	0.43
	乾燥伸度 (%)	10.9
	濕潤伸度 (%)	13.0

この糸にて婦人用肩掛及び小供用スエターを編み使用したところ相當の耐久力を示した。

蛋白質含有人造纖維

ビスコースは通常 5—7% の苛性ソーダを含んでいるので、蛋白質を添加するとよく溶解する。かく蛋白質を溶解しているビスコースを紡糸して蛋白質を含有する人造絹糸をつくる。この時の紡糸液はビスコース中の纖維素含有量の 10—30% の大豆蛋白質を添加して、よく攪拌溶解したものをビスコース紡糸浴で紡糸すると纖維が得られる。この纖維中の蛋白質は添加したものの 60—70% が残存している。この纖維を顕微鏡で検すると蛋白質は糸の中では長い糸状をなしておらず球状の小塊として無数に糸中に散布しているので糸の強伸度の向上には役立つことが少い。

この纖維を用いて毛糸代用品を造つたところ、このものは在來の人造絹糸より造つた毛糸より觸感硬く、天然の羊毛毛糸に近い性状を示している。この原糸並に之から造つた手編毛糸の試験結果は次の通りである。

	原 糸	手編毛糸
正量織度(デニール)	2.80	6060
乾燥強度	1.60	0.78
濕潤強度	0.70	0.46
乾燥伸度	18.0	28.80
濕潤伸度	20.0	34.70
蛋白質含有量	7.9	

この毛糸にて婦人用スエター、小供用スエター及びパンツを編み着用したところ、着心地は人造絹糸毛糸よりよく、羊毛毛糸よりは劣っている。パンツの耐久力は羊毛毛糸に及ばないが人絹毛糸の製品よりも遙かに耐久力が優れている。

大豆蛋白質纖維は羊毛の代用として用いられる、その内でもフェルトにして帽子を製造するのが最もその性質に適した實際的の應用方法と考えられる。



第4圖 大豆より製造した人造羊毛及び之より製した毛布，サージ

3. 羽毛より纖維の製造

最近アメリカでは鶏の羽毛 (Keratin) より纖維を造る發明が行はれている。即ち鶏其他の家禽の羽毛を還元劑と清淨劑とを溶解した濃厚な液ドープ (Dope) を壓搾器に注入する。溶液は紡糸工程中に於て壓搾器の糸の吐き口の針の目の様な小さい穴から、壓搾空氣で押出され、押出された溶液は凝固して纖維となり、之れを水洗し、乾燥して次に巻取る。凝固した後、纖維は2個のドラムのまわりを數回廻轉している間に水洗せられ、それから機械の端の方の車輪によつて乾燥工程に送られる、纖維は赤外線燈の並列している下にある2個の圓堆車輪上に伸張せられ、一部乾燥せられる。かくして洗滌、伸張、乾燥が行はれた纖維は最後に巻き取られる。其後は更に濕潤時に於ける剪斷力を増加する處理を施せばよいのである。

次にロープとする、それには纖維に減摩油を與え、數回梳り、ロープをすぐに造る様に連續的の均一の長さにして口管からはき出すのである。之れによりをかけてロープとする。

この纖維から洗滌ブラッシュであるエリントンやヘヤーブラッシュのリユースサイトその他を造っている。

ケラチンより繊維を造る原理はケラチンの分散の研究によるものである。アメリカ、ワシントンにある農務省化学局の研究室に於けるブリース・ジョーンズ (Bree e Jones) の研究によるものである。即ち羽毛、蹄、爪などから之を分散して繊維状にすると弾性があり、強度があり、化学的にも又バクテリアに対しても安定である。ケラチンは他の蛋白質に比して溶けにくい、ケラチンを溶液に溶かして、ケラチンを回収するのである。溶液としてはよく分散してよい性質を保つことが必要で、分子の崩解を防ぐ種々の研究が行われ、分散される。単位となる程度が種々と差がある。アルカリ性の溶剤で還元剤を使用することが最もよい。

還元剤で硫黄の結合帯を分解してアルカリ性の溶剤で溶解する。アルカリ性であることと硫黄結合帯 (S—S bond) の切断することは両方とも必要である。酸性になるとケラチンの分散することを阻止する。アルカリ性になると還元された蛋白質が分散される。アルカリは分散剤であると考えられるが、従来はアルカリの溶液でなく中性溶液で分散させることを考えて来た。中性で高温で行ったのである。

還元剤として使用せられる薬品として亜硫酸ソーダ (Sodium sulphite)、モノチオグリコール (Monothioglycol)、中性チオグリコール酸 (Neutralized thioglycolic acid) で分散剤としては尿素 (Urea)、ホルムアמיד (Formamide)、アセトアמיד (Acetamide)、アンモニウム・チオサイアネート (Ammonium thiocyanate)、グアニチン (Guanidine)、合成洗滌剤 (表面活性剤) (デュボン会社の Bile salt) などである。

羊毛、人毛、毛髪、亀甲羅、牛の角、蹄などをベンゾールで抽出して油を除き、次に水で洗い、乾燥したもの 2.5 g を 35 cc の溶液で 18 時間浸漬する。温度は 40°C の低い温度で pH 7±0 で行ふ。牛の蹄、角、などは 20 メッシュに砕いて用いる。浸漬を終ると残渣を再び浸漬する。0.5 モルの濃度の還元剤を用いる。分散の程度を計算する。尿素を分散剤に用いるときはアルカリよ

1) Archives of Biochemistry, 1944, 193

りも分散程度が少い。

注意する點は中性で pH 7 に保つて 40°C の低温度で分散させることである。硫黄と硫黄との結合帯の所を分裂させる。時にはげしい變化が起るが最も加水分解が少く變性せられたポリペプチド結合がもとの鎖状と同じであることが必要である。中性の還元剤を用いるときはケラチンの種類によつて感受性が異り、相當に變化する。鶏の羽毛は分散し易くオボケラチン (O.okeratin) は分散しにくい。

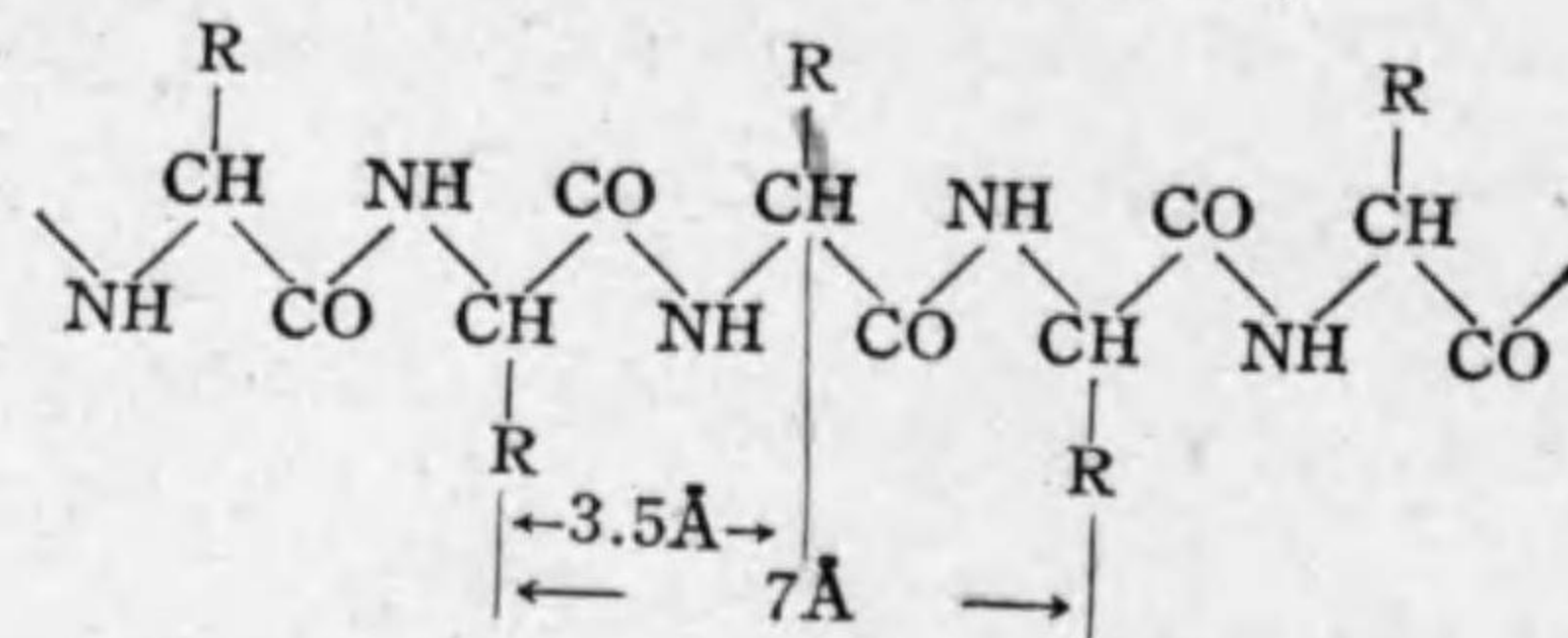
分散剤は 0.3 モルの濃度で、酸性亜硫酸ソーダ (NaHSO₃) にて pH 7, 40°C, 18 時間であるとき分散剤の能力がある。合成洗滌剤の分散剤としては炭素數 8 から 18 の間の長い鎖状脂肪酸のスルホン酸ソーダが主成分である。

4. 合成繊維ナイロン (Nylon)

合成繊維であるナイロン (Nylon) は其化学的構造が蛋白質である絹と類似しており、絹糸が海外に輸出せられた 1664 年即ち今より約 300 年前にイギリスの哲学者がいずれ合成されると豫言したと傳へられている。

ナイロンは石炭、空氣、水より合成されると宣傳されている即ち石炭より石炭酸を造りそれからナイロンを合成して行くのである。中間物として二鹽基性酸、チアミン等を造りそれを重合、縮合させてつくつて行くのである。又アミノ酸類、アミノ酸ラクタム等よりもナイロン系繊維が合成せられるのである。尙蛋白質分解物中栄養になる成分即ちチアミノ酸、其他の成分は現下の食料問題のやかましい時代にその方に應用し、一方合成繊維に應用せられる成分はその方に夫々適當に分離して應用し得られるならば合理的であることは申すまでもない。更に蛋白質に屬するもので未利用のもの例へば羽毛、角、蹄、毛髪などのケラチン (Keratin) かにの甲ら其他のキチン質を合成繊維の原料に應用するならば極めて意義のあることである。かくナイロンの發見合成の徑路並びに原料を得るに蛋白質と極めて密接なる關聯性があるので、茲に蛋白質應用工業の 1 節にナイロン合成繊維のことについて述べる次第である。

X線的研究により絹、羊毛などは其結晶格子の構造から繊維状蛋白質である。繊維状蛋白質は線状のポリペプチド (Polypeptid) の連鎖の格子構造を有する。絹糸はフィブロイン (Fibroin) であつて真直に伸びた α -アミノ酸の主原子價連鎖の X 線の構造の形状は次の通りである。

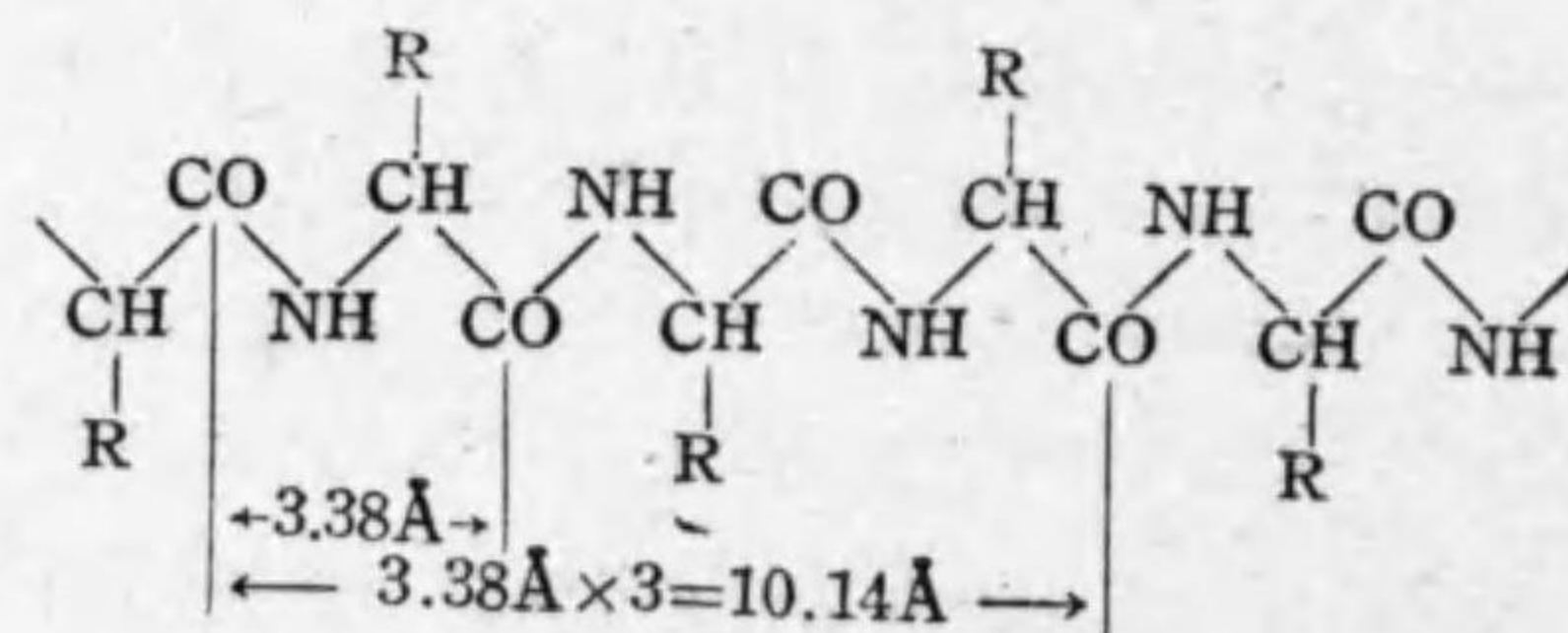


R: H の時はグリコロール (Glycocoll)

R: CH₃ の時はアラニン (Alanine)

絹フィブロイン (Silk-fibroin) はグリコロール (Glycocoll) 40.5%, アラニン (Alanine) 25%, ロイシン (Leucine), イソロイシン (Isoleucine) 2.5% などのモノアミノモノカーボン酸 (Mono-amino-mono-carboxylic acid) の α -アミノ酸 (α -Amino acid) から構成せられている。セリン (Serine) 1.8%, フェニルアラニン (Phenylalanine) 1.5%, チロシン (Tyrosine) 11%, プロリン (Proline) 1.0% を含み、ヒスチジン (Histidine) 0.07%, アルギニン (Arginine) 0.7%, リジン (Lysine) 0.25% 等少量のジアミノ酸を含んでいるにすぎない。

又羊毛はケラチン (Keratin) なる蛋白質であつて、羊毛の伸びた時の構造は次の如くである。



而して此絹の蛋白質の構造に似たものを合成的に造つたのがナイロンである。

構造は蛋白質の構造を持つている。

ナイロンの元素分析は次の通りである。

	炭素 %	水素 %	酸素 %	窒素 %
ナイロン (灰分を 0.32% 含む)	63.43	9.85	13.88	12.52
ポリヘキサメチレン アジパミド (Polihexamethylene adipamide) としての計算値	63.66	9.80	14.16	12.38

アメリカのデュポン社¹⁾ (Du Pont) によつて純粹の合成繊維が造り出された。1939 年にニューヨークで開催せられた博覧會に於てナイロン製品が出品せられて合成繊維の先達となつた。

従來の所謂合成繊維はただ繊維状に合成せられたものであつて、其原物質に就いてではなかつた。然しナイロン繊維は單一の物質より出發して之れが相互に縮合してポリマー (Polymer) を造り、之れを引出し延して繊維状に變るのである。ナイロンは化學的にはポリアミド (Polyamid) である。従つて化學的には蛋白質である絹に全く似てゐるのである。ナイロンは故カローザー博士 (Wallace Hume Carothers) が 1928 年に研究を開始したものでその基礎的研究の成果である。ジアミン (Diamine) とジカーボン酸 (Dicarboxylic acid) から最初にポリアミドを合成したのはキルビー²⁾ (J. E. Kirby) である。

デュポン社のナイロン製法³⁾ の記載中には従來アミノ酸の縮合に於て、それ自體ポリアミドを造ることは知られておつたが、従來の研究者中之を繊維状に押し出し得る製品を造るまでに縮合させたものは皆無であるとされている。デュポン社の發明者は其特許中に於て、1種或は2種以上の一鹽基性アミノ酸が適度の高熱處理を受けると極めて興味のある性質の繊維が得られると記している。此アミノ酸 (Amino acid) はアミノ基 (NH₂) の位置がカーボキシル基

1) The Journal of the Textile Institute, 1938, 29, 429
 2) Chem. Review, 1931, 8, 353
 3) イギリス特許 461236, 461237, 47-999, 487734, 49111
 アメリカ特許 2130946, 2130947, 2130948

より出来る限り隔つたものを選び、アミノ酸を熱処理して時々粘度を測定する。

此縮合或は重合を行ふに當つては窒素気流中に於て操作し、混合物を豫熱したガスにより適宜攪拌することが都合がよい。又加熱して重合を完結させるためにアミノ酸を -OH 基 1 個を有するフェノール溶液中に於て反応させるのが便宜である。

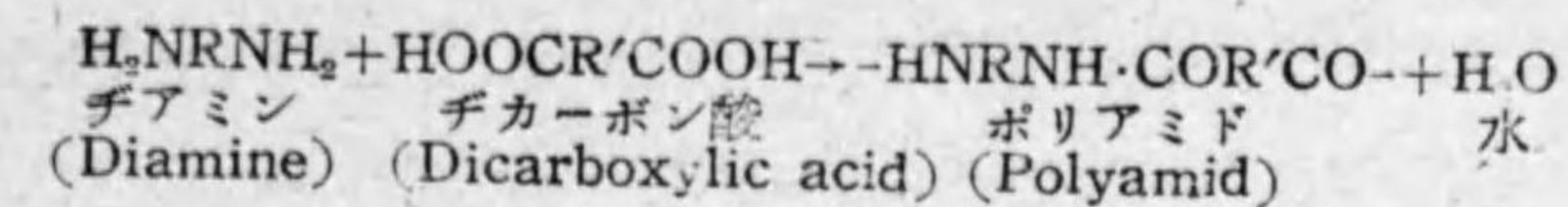
実施する例を示すと。

9 アミノ・ノナノン酸 (9-Amino-nonanoic acid) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$) 10 部と混合ザイレノール (Xylenol) 12 部とを 215°C に加熱し 窒素を混合物中に通ずるのである。20 分後水分の溜出が完了するを見るもなを 加熱を 2 時間繼續する。而して 5 mm の減壓にするとザイレノールは完全に溜出し終る。残留物な硬き不透明なる粘稠性物質である。紡糸するには直径 0.47 mm の紡糸孔のついた銅で囲んだ 210°C に電熱した糸囊から 8—10 ポンドの壓力下で窒素を送りつつ熔融物を押し出すのである。繊維は 1 分間 70 フィートの割合でモーターにて廻轉せる圓筒上に捲取られ同時に 1 分間 270 フィート廻轉の第 2 圓筒上に伸張度 286% を與えてコールド・ドロイング (Cold drawing) を行ふ。

之等の繊維は非常に力も、ねばりも強く、柔軟で光澤あり、抗張力はデニール當り 3~4 g である。又温度、湿度に對して鋭敏でない。所謂スーパーポリアミド (Superpolyamid) は非常に弾力性に富む。此物質の構造は次の通りである。…… $\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}\dots\dots$

若し唯一種のアミノ酸を原料とするときは $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ 基は一定の間隔に表はれる。スーパーポリアミドの名稱は置換したアミノ基の存在により起るものである。單一のアミノ酸の代りにジアミノ酸と二鹽基酸とを混合すると、なお良好な結果が得られる。此場合は 2 個のアミノ基が同一分子中に存在し、2 個のカーボキシル基が他の分子中に存在する。此一般¹⁾ 反應式は次の通りである。

1) イギリス特許 461237



$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ (x は 4 より大) と $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ (y は 3 より大) との反應である。 x の値が 4 より小、 y の値が 3 より小であるときはスーパーポリマーは得られない。此方式の反應の例としてヘキサメチレンジアミン (Hexamethylenediamine, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) とアジピン酸 (Adipic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) とを混合ザイレノール中に於て 220°C で沸騰ナフタリン浴中にて 7 時間加熱した後、生成物質をアルコール中に沈澱させる。

此生成物の融點は 248°C であつて、これは紡糸することが出来る、伸張 100% を與えてコールド・ドロイングする。織度は 0.63 デニールであつて、抗張力は 6.2 g/デニールである。此方法の改良¹⁾ はジアミンと二鹽基酸より得られる鹽類を別の操作で造り單離して置くことが便利であることが判明した。此の處理法の利益は此鹽類を再結晶して純粹にすることが出来る點にある。此鹽類は夫々の原料よりも安定で之を貯藏しておき、重合操作にすぐの間合ふのである。此方法により極めて高級の纖維が合成せられるのである。ジアミンと二鹽基酸より得られるスーパーポリマーは此種製品の特徴として織度 0.2 デニールの極めて細き纖維を造り出し得る優れた性質のものである。羊毛の比重 1.3, 綿 1.5 であるのに比べて、この纖維は 1 より少し大である。重合物の融點の範圍は $167\text{--}278^\circ\text{C}$ であつてテトラメチレンジアミンとアジピン酸とより造つたものが最高である。

紡糸するにはビスコース纖維を紡糸する場合の様にデリバリー・ポンプの恆容量型を使用するか或は單に硝子棒を以て熔融物に觸して引出し、出來た纖維を捲取することも出来る。

ポリアミド並にスーパーポリアミド糸よりの織物は何れも良好な弾性を有し、天然絹糸より弾性は遙に優る。特に強く伸張する場合、温度の高い條件で耐久力が優れていると稱せられる。弾性の恢復 % は次の通りである。

1) イギリス特許 474999

伸張 (%)	保持時間 (分)	弛緩 (分)	絹の恢復 (%)		ポリアミド絲の恢復 (%)	
			湿度(85%)	濕潤	湿度(85%)	濕潤
25	3	1	65	—	77	79
35	3	1	58	43	71	79
45	3	1	48	38	76	79
75	3	1	24	34	73	80
100	3	1	—	32	71	80
25	15時間	5	25	—	—	—
50	15時間	5	—	—	53	—

絹編織物とスーパーアミド編織物との比較試験の結果絹編織物ははげしく永久によじれるが、ポリアミド編織物は原形にもどる。

ポリアミド繊維を引出すには温水、冷水或は繊維に對して不溶解性の水酸基を有する溶剤にて處理するを良しとする¹⁾。剛毛、馬毛代用品の様に直径 0.003 ~ 0.03 インチの太い繊維を要するときは特にコールド・ドロ잉の改良が必要である。

酸素²⁾ 或は硫黄分子を含んだ二鹽基酸及びチアミンよりスーパーポリアミドの合成も出来るのである。

此新合成繊維即ちナイロン糸はデュボン社の人絹部のナイロン課に於て製造せられ、工場はデラウェア州 (Delaware) にて 1938 年 12 月に第 1 期 800 萬ドルを費して建設せられ、460 萬ポンドの全運轉をなし、シーフォード (Seaford, Delaware) プラントが作業を開始して初めて廣く一般に實用せられるようになった。第 2 工場と合せて 1600 萬ポンドの年産額となつた。カナダ、イギリス、イタリーにもナイロン工場が計畫された。日本でも合成繊維研究協會が設立せられ、其基礎的研究が行はれ東洋レーヨン會社の種村功太郎博士が研究に従事した。

一般にナイロン製品は絹、羊毛、醋酸人絹に使用せられる染料並に或る種の

1) イギリス特許 491111

2) イギリス特許 487734

直接木綿染料で染る。

ナイロン糸の用途の中特に有望なものは強力、弾性及び抵抗力の強いメリヤス類に適するよくよじつた糸である。

ナイロン製品は齒ブラシ、剛毛 (エキストン, Extone)、縫糸、ラケット絨、魚釣糸、精細なる織物、着物、ビロード、編織下着、透明な包紙、可塑物、織物仕上劑、被膜ある織物等である。

之等ナイロンの生産せられる様になつたのは基礎的研究の結果であつて、其特許説明書を読めば此發明を考察した明澄な考えに敬服する。全化學者は此發明、發見に敬意を表す。デュボン社の化學者等は最高の特許發明を成し遂げたものといふことが出来る。天然絹糸が蛋白質であることからその化學的構造より考え合成的に新しい纖維を製造したところに興味がある。

物質の新構成¹⁾ 本發明は物質の新構成並に其製法であつて、又新しい人絹纖維、シート、フィルム、バンド、リボン等の製造に應用し得るものである。ある種のアミノ酸が互に反應して、ポリアミド類 (Polyamid) を生成することは已にエミル・フィッシャー²⁾ (Emil Fischer) 等の研究により知られている。例へば最も簡單なるアミノ酸であるグリシン (Glycine) の如きは高温度に於てテトラグリシル・グリシン (Tetraglycyl-glycine) に變じ、又³⁾ 6-アミノ・カプロン酸 (6-Amino-caproic acid) と 7-アミノ・ヘプトン酸 (7-Amino-heptonic acid) とより直線狀ポリアミドを生ずるのである。然し之等の重合物は未だ有用纖維に紡出し得るほど重合したものでない。

此發明はアミノ酸より纖維又はシート狀に製し得るが如き物質を合成する實際的製造を目的とするものであつて、即ち 1 個又はそれ以上のモノアミノ・モノカーボン酸 (Mono-amino-monocarboxylic acid)、そのエステル類、それ等の酸或はエステルより得られる低分子ポリアミド類又はそれ等の混合物をある

1) イギリス特許 461236, 1937, 2, 7

2) Ber., 37, 1279

3) Ber., 32, 1266; Ber., 35, 1367; Ber., 40, 1840

時間熱処理を行ひ、連続せる繊維となし、更に精紡を加えて繊維、或はシート、フィルム等に成形し、然る後コールド・ドローイングを行ふものである。然しながらそのアミノ酸はアミノ基とカーボキシル基とが最も遠い炭素原子に結合し且つかゝる炭素原子は炭化水素基以外の原子團を附加しないことが必要である。かくして得るものは直線状に縮合した合成スーパーポリアミド (Super polyamid) と稱し得られるものであつて、直接に有用繊維に紡出することの出来ない低分子ポリアミドとは全く異なるものである。

上記反応の終點は原料の性質、處理溫度、其他の操作上の條件により一定しないが、或る一定の條件の下では反應時間は一度實驗的に定められると常に一定となる。終點を確定するには時々重合物の繊維形成性を試験する。例へば重合物にアルコールの様な非溶媒を加え分離せるものを熔融し、之に棒を觸れて引き離し、長く繊維になし得るや否やを見るのである。或は又反應の進行と共に増大しゆく粘性を測定し固有粘度 (Intrinsic viscosity) が少くとも 0.4 以上となればスーパーポリアミドとなれるものと一般に認められる。茲に固有粘度とは $\log_e \eta_r/c$ にて示されるものである。(η_r はメタクレゾールの溶液中の粘度を同溫度のメタクレゾールの粘度にて除したる數にして、又 c は溶液 100 cc 中の溶質の g 數である)。

即ち一定量の溶液を採りアルコール中にて沈澱させて、それをメタクレゾール中に濃度を約 0.5% になる様に溶解させて、25°C に於て粘度を測定するのである。若し反應がクレゾールの存在の下に於て行はれると勿論上記のアルコールによる沈澱法を省き直接粘度を測定すればよい。一般に内在粘度が 0.5 以上のスーパーポリアミドは極めて強靱な機械的性質を有する繊維を與えるのである。

縮合反應は原料が酸であるか、エステルであるかによつて副生物として水或はアルコール、フェノール等を放出するは勿論である。此等の副生物は反應中に除去することが望ましい。又其際空氣の作用も抑制する方が有利であるため不活性ガス中に於て若しくは酸化防止劑 (例へば Syringic acid, 3-4-5-Tri-

methyl benzoic acid)¹⁾ を加えて反應を行ふのである。又反應物の攪拌には窒素の様な不活性ガスを適當に豫熱した後導入することも有効である。又觸媒としてアルカリ酸化物、同じく炭酸鹽、鹽化錫、又は多價金屬のハロゲン化物等を用いることが出来る。反應溫度は反應物の性質により異なるが、大體 150—290°C の間である。又溶剤を用いる時は原料並に生成物を共に分子量を低下させない様に溶解し得るものであることを要する。それには一價のフェノール類が適當であつて、例へばクレゾール、石炭酸、ザイレノール、チモール、パラブチルフェノール又は其等の混合物を用いる。やゝ適當したものにはサイクロヘキサノール、アセトフェノン、チエチレングリコール及びベンチルアルコールがある。

モノアミノ・モノカーボン酸又はそのエステル分子式よりアミノ基の水素及びカーボキシル基の水酸基を除去した部分を構造單位 (Structural unit) と稱し、其の内の原子團の數を單位長さ (Unit length) とすると、例へばグリシン ($\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) は $-\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}-$ なる構造單位を有し従つて單位長さは 3 である。又環狀のアミノカーボン酸の單位長さは最短の環の部分に就いて數える。

本發明による生成物は次々に鎖状に構造單位を連結して成れるものと考えられ、その生成物及び原料中の構造單位の單位長さは生成物の性質に重大なる關係がある。最も容易に適當したスーパーポリアミドを造るアミノ酸は少くとも 7 個以上の單位長さを有するものである。

第一アミノ酸殊に脂肪族アミノ酸 (アミノ窒素が脂肪族炭素と結合せるもの) は最も反應性に富むものである。又そのエステルとしては揮發性で且つ 1 價のアルコール類又はフェノール類とのエステルが最も適當である。アミノ酸²⁾ としては其他チカーボン酸或は二鹽基性カーボン酸或は反應性水素原子を有するチアミン類をも用いて紡糸能を有するスーパーポリアミドを得ることが出来

1) J. Chem. Soc., 117, 964

2) イギリス特許 461237

る。之等を本發明の反應物中に加えることによつて紡糸能を有する複合重合體を得ることも出来る。

本發明に於て使用せられ得るアミノ酸の例を挙げると次の通りである。

構造單位	單位長さ	アミノ酸
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	7	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-$	9	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	10	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	11	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	12	(イ) $\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}-$	14	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}-$	18	(ロ) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{23}\text{CO}-$	23	(ハ) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{23}\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}-$	7	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	8	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

(イ) 酸¹⁾は ϵ -Bromo-undecanoic acid にアンモニアを作用させると得られる。又 (ロ) 酸は文献には記載がないが ϵ -Aminocarboxylic acid²⁾ の製法と同様であつて $\text{NH}_2\text{OC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ より製出し得られるのである。而して此酸は Brown and Walker³⁾ により記載せられたヘキサデカメチレン・ジカーボン酸 (Hexadecamethylene dicarboxylic acid) から製し得るのである。又 (ハ) は (4)⁴⁾ に記載せられている。

次に本發明の製造法につき述べると、溶剤は1部(重量)を原料1部に加えるとき最も結果は良好である。又反應中溶液の濃度を均一にし、且つ水其他の副生物を除去するために反應器には蒸溜塔をそなへ、水其他の副生物のみを絶えず溜出し蒸發した溶剤を再び連続的に器内にもどすことが望ましい。しばしば溶剤の沸點以上の温度にて例へば 230°C で反應させることが有効な場合

1) Z. Physiol. Chem., 159, 286; Chem. R., 8, 370

2) Z. Physiol. Chem., 192, 250

3) Ann., 261, 125

4) Z. Physiol. Chem., 192, 259

がある。其場合には反應器内の壓力は水其他の副生物の溜出し得るに充分なほど低いと共に他面溶剤のあまりに急激なる蒸發を防止するに充分なほど高いのでなければならない。然し原料として1價のフェノールのエステルを用いるとフェノールは原料並に反應生成物の溶剤として作用するを以て特に反應系より之を除去する必要はない。

反應の完了した混合物は均一であつて、且つ高温にて全く流體である。従つて直ちに紡糸すをことも出来るけれども先づ之よりスーパーポリアミドを溶剤より分離する方が都合がよい。即ち溶剤を殊に減壓下に溜出させたり、或はスーパーポリアミドに對して溶解性を有する物質例へばエチルアルコール中に反應混合物を注加するのである。然る時は重合物を粉末狀に沈澱せしめ得る。次で濾別、洗滌後乾燥を行い、次の如き方法により纖維狀に製出する。

纖維の製造にはスーパーポリアミドを適當なる溶剤に溶解して、細孔を通じ凝固浴中に押出す、之を適當に廻轉せるドラム又はスピンドルに連続的に集めるのである。又紡糸液を加壓の下に加熱室中を通し溶剤を追出してもよい。いずれの方法に於てもスーパーポリアミドの溶液に硝酸纖維素、醋酸纖維素又はエチル纖維素の様な纖維素誘導體の溶液を混入するときは纖維の性質を變更させることが出来る。更に本發明によるスーパーポリアミド類は熔融狀態より直ちに溶剤又は可塑性剤を加えることなく、纖維狀に紡出し得られる特性を有する。それには棒の一端を熔融物に觸れ之を引離して纖維を形成させ、之を廻轉せるドラム又は棒に捲取らしめるのである。かくる纖維の断面は熔融物の温度、捲取速度等を制御することにより調節せられるものであつて、温度高く且つ捲取速度大なれば微細なる糸條となるのである。

次にポリアミドの著しい特徴として張力下に於て糸條は極めて著しい程度の永久的分子配列をなし得る特性がある。即ち僅少なる張力の下で紡出したポリアミド糸は紡糸液中のポリアミドと似ており、例へば X 綫下にて共に結晶粉末の廻折格子を示すが常温にて適度の張力下に紡出した糸は直ちに伸張せられて伸長 200~700% にまで達する。かくの如きコールド・ドロウイングは或る

程度までは糸の抗張力の急激なる増大をもたらすものである。而してかかる處理により糸は強力となると共に柔軟性並に弾性を増加する。又交叉せるニコルプリズムにより強大なるビレフリンゲンズ (Birefringence) 並に平行せる吸光 (Extinction) が認められる。或は又 X 線により明確な繊維状廻折格子が観察せられるのである。かかる繊維状配列により明かにコールド・ドロッキングせる糸は真正なる繊維であることを證明し得られている。

實際に本發明による繊維より連続的に配列した繊維を生成することは完全なる紡糸操作の下に於ては容易である。即ち紡出した繊維は第一のドラムに集められると共に連続的に更に廻轉數大なる第二のドラムに移されて、コールド・ドロッキングを行ふのである。其際ドラム間に摩擦装置を施し適當の緊張を與える。かくの如きコールド・ドロッキングは溶劑又は可塑性劑の全くない場合にも極めて急速に且つ完全に行はれ得る。ストレッチ・スピニング (Stretch-spinning) とは本質を異にするものである。

又スーパーポリアミド類を鹽酸、臭化水素酸、硫酸等の強酸にて加水分解するとともにアミノ酸と酸との複鹽となる。

次に例により以上概説せる方法を詳細に説明する。

第一例 スーパーポリアミド $[-(\text{CH}_2)_9\text{CO}\cdot\text{NH}-]_n$ (單位長さ 10) の製法
9-アミノ・ノナノニオン酸 (9-Amino-nonanoic acid, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$) 18 部及び混合ザイレノール 12 部とを 125°C に加熱し徐々に窒素氣流を導入するに反應は殆んど瞬間に行はれ放出せる水はザイレノールの一部と共に溜出する。約 20 分後水の溜出せざるに至るも尙常壓に於て 2 時間加熱を繼續し然る後に約 5 mm まで減壓とする、柔軟性を有し固有粘度約 0.65 を示す。次の如くして良質の糸條に紡出せられる。即ち熔融した重合體を 8—10 ポンドの窒素氣流の下に紡糸口 (オリフィスの徑 0.47 mm にして、電熱式環狀銅製ブロックにより加熱せられ 210°C に保持せられる) を通じて壓出し糸條を毎分 70 フィートのドラム上に捲取り同時に毎分 270 フィートの第 2 のドラム上に捲取る。かかるコールド・ドロッキングにより伸長 286% に達する。更に

高度のストレッチ・スピニングも可能であるが最大伸長は約 500—600% を限度とする。かくして得た糸條は極めて強靱、柔軟にして屈撓性を有し光澤あつて X 線により代表的纖維状廻折格子を示す。9-アミノ・ノナノニオン酸・スーパーポリアミド (9-Amino-nonanoic acid superpolyamid) よりの糸は一般に抗張力 3—4g/デニールである。又其塊状又は纖維状の製品は鹽酸と煮沸すると 9-アミノ・ノナノニオン酸鹽酸鹽に變化する。

第 2 例 スーパーポリアミド $[-(\text{CH}_2)_8\text{CO}\cdot\text{NH}-]_n$ (單位長さ 8) の製法
7-アミノ・ヘプタノニオン酸 (7-Amino-heptanoic acid, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) 100 部、メタクレゾール 100 部を混合し外出管並に冷却管を具えた器内にて 205°C とする。水は一部のクレゾールと共に溜出する。約 1 時間にして水の溜出は終り、粘度は徐々に増加し始める。クレゾールは蒸溜せる量だけ時々新しく補充せられ、常に濃度を一定に保つときは約 9 時間にして粘度の増加は著しく緩慢となる。かくして得た淡黄色流體を多量のアルコール中に投入して、ポリアミドを白色微粉末として沈澱させ、濾過して乾燥する。然る後第一例の如く紡糸して次にコールド・ドロッキングを施す。

第 3 例 スーパーポリアミド $[-(\text{CH}_2)_6\text{CO}\cdot\text{NH}-]_n$ (單位長さ 7) の製法
6-アミノ・カプロン酸 (6-Amino-caproic acid) のエチルエステル $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOC}_2\text{H}_5$ と混合クレゾールの等量とを 220°C 、4 時間密閉器内にて加熱し、反應物を冷却後アルコールを加えて破碎し、よく洗滌して乾燥する。かくして得られるものは融點 205°C の白色微粉末のスーパーポリアミドでその固有粘度約 0.6—0.8 を示し、之を 247°C にて熔融して、10 ポンドの壓力にて壓出紡糸し第 1 例と同様にコールド・ドロッキングを行ふと良質の繊維を形成し抗張力 4—8 g/デニールを示す。

以上の諸例に於て製出した糸條の強さはかなりの範圍にわたつて變動がある。それは糸條の織度、紡糸中に用いたストレッチの程度及び其他幾多の因子によるからである。然し一般的にいへば他の人造絹糸に比べて頗る強力である。代表的數値は 2—6 g/デニール、即ち 20—60 kg mm² であつて、 25°C 、

相対湿度 50% にて貯蔵せる糸に於てデニールと共に 3—1.2g の變動がある。尙又ポリアミド繊維の強さは温度湿度によつて餘り變化を受けない特性がある。試みに綿の 28 kg/mm², 即ち 2g/デニール, 或は絹糸の 35 kg/mm² 即ち 4g/デニール と比較すると自らポリアミド繊維の優秀性が認められる。又ポリアミド繊維は極めて弾力性に富み遙かに人造絹糸より優れている。其弾性はある程度はストレッチ又はコールド・ドロ잉の程度に關係があつて、コールド・ドロ잉が完全なれば完全なるほど弾性は益々良好となる。

次にスーパーポリアミド $[-(\text{CH}_2)_n\text{CO}\cdot\text{NH}-]$ による糸の弾性恢復に就いての例をあげる。

ス ト レ ッ チ			
%	コールド・ドロ잉	ストレッチの時間	弾性恢復率
286	8.0%	180秒	78%
392	9.8	100	88
502	9.7	100	93

286% コールド・ドロ잉せる糸につき曝露試験を行ふに 濕氣並に有機溶剤に對して抵抗大である。即ちトルオール及び 2% オレイン酸ソーダ水溶液中に各常温 2ヶ月間浸漬したるもの、5 週間空氣中に曝露せるもの、5 週間煮沸トルオール中に浸漬したるもの、1 ヶ月間煮沸水中に浸漬したるもの等いずれも強力を變化していない。

又ポリアミド糸は弱酸性メチウムに於て絹又は羊毛と同様に染料を堅牢に吸收する能力を有する。

抑々纖維狀スーパーポリアミドは高分子化合物であつて平均分子量はおそらく 1000 以上である。然し溶解度の特性より直ちに分子量を測定することは困難である。例へば多くの普通溶剤には不溶性であるが、フェノール類又は鹽酸、硫酸又は醋酸の如き酸には一般に溶解する。

又融點は一般に構造單位の増加と共に低下し溶解性を増大する。例へば 9-アミノ・ノナノン酸 (9-Amino-nonanoic acid) 11 アミノ・ウンデカノニ

ン酸 (11-Amino-undecanoic acid) 及び 17-アミノ・ヘプタデカノニオン酸 (17-Amino-heptadecanoic acid) の 3 種の酸の代表的スーパーポリアミドの融點を見るに 186°C, 175°C, 150°C である。

塊狀にあつてはスーパーポリアミド類も X 線に於て結晶粉末廻折格子を示すけれどもコールド・ドロ잉を経た纖維は明かに纖維廻折格子を示し、眞の纖維たることを明示している。

以上記述した所は専ら纖維の製造に關してであるが シート、フィルム、バンド、リボン等もスーパーポリアミドより製造し得られ、コールド・ドロ잉を實施し得るのである。

ナイロン製造の要領は次の通りである。

1. アミノ基とカーボキシル基とが最も遠く隔れ、且つ炭化水素基の外他の原子團を附加しない炭素原子に結合せるモノアミノ・モノカーボン酸の單一又は混合物、或は其等の酸のエステル類、或は上記の酸或はエステル類より得られる低分子ポリアミド類或は上記物質の混合物をある時間熱處理を施した後連続糸條に紡出し、更にスピニングを行い或はシート、フィルム等を形成せしめ、然る後エロンゲータチング (Elongating) 即ちコールド・ドロ잉を施し常温に於て適度の強力を有する糸條又はフィルム等を製造する方法である。
2. 熱處理を生成物の固有粘度が少くとも 0.4 に増加するまで繼續して行ふ方法である。
3. 熱處理を不活性溶剤の下で行い、且つ非溶剤性副産物を反應系より除去する方法である。
4. 上記反應に於て溶剤を還流させて行ふ方法である。
5. 上記反應に於て空氣の作用を制限し、或は不活性ガス氣中にて行い、或は酸化防止劑を加えて行ふ方法である。
6. 反應物中に窒素の様な不活性ガスを豫熱した氣流を通じ攪拌させる方法である。
7. 上記反應の觸媒にアルカリ酸化物、炭酸アルカリ又は鹽化錫の如き多價

金属のハロゲン化物を用ふる方法である。

8. 反応温度を 150~290°C に於て行ふのである。
9. 反応に使用する溶剤として 1 價のフェノールを使用する方法である。
10. モノアミノ・モノカーボン酸の母體の單位長さは少くとも 7 以上のものを使用する方法である。
11. モノ第 1 アミノ・モノカーボン酸又は其エステルを使用する方法である。
12. モノアミノ・モノカーボン酸又はそのエステルとして脂肪族アミノ酸又は其エステルを使用する方法である。
13. モノアミノ・モノカーボン酸エステルは 1 價のアルコール又はフェノールとのエステルを使用する方法である。
14. 反應物中にチカーボン酸又は二鹽基性カーボン酸 エステル類又は活性水素原子を有するチアミン類を使用する方法である。
15. 上記の方法による反應物を適當なる溶剤に溶解し、オリフィスを通じ凝同浴、又は加熱せる室内に押出して織條、フィルム等とする方法である。
16. 上記の方法による反應物を熔融させて、オリフィスを通じて押し出し、又は棒で以て之を引離し紡糸し、廻轉せるドラム又は棒に捲取らしめる等の方法によつて織條、フィルム等を製造する方法である。
17. 實質上例示の製造方法、前記記載の製造方法、上記の方法により製造する製品等である。

重合アミドの製法¹⁾

或種の二鹽基カーボン酸と有機チアミンとの相互反應によつて得られる製品は既に多くの研究者によつて報告せられている。然し其製品の大部分は分子量の小さな環狀アミド類であつた。極く稀に重合物と思はれるものもあつたが何れも分子量が小か或は全然熔融性、溶解性^{2) 3) 4) 5) 6) 7) 8) 9)} なく利用の途を持た

1) イギリス特許 461237, 1937, 2, 9

2) Ann., 1886, 232, 227

3) Ber., 1913, 46, 2504

4) Ber., 1872, 5, 247

なかつた。

本發明は夫々の窒素原子に結合している少くとも一つの水素原子を有する一種又は數種のチアミンと (凡そ當量分子の割合に) 一種或は數種の 2 價のカーボン酸或は二鹽基カーボン酸のアミドを造る誘導體との反應である。此チアミン及び酸は不飽和脂肪族連鎖のものを避け、又之等の基數の和は 8 以上のものを選択する必要がある。然し其の數の中にはカーボキシル基或はアミド生成誘導體は入つていない。カーボン酸の基數 4 で、チアミンの基數は 5 又は第二炭素原子にアミノ基の結合せる 4 のものを選び兩者を熱し、必要なる時間處理して、連続纖維を引き出し得る製品を造るのである。

出來た製品は合成單量體縮合スーパーポリアミドと稱すべきである。その分子は單物質より出來上つている。製品の構成單位は鎖狀をなして、一端と一端とが聯結せられ、立體的重合物質は此中に含まれていない。スーパーポリアミドとは有用なる纖維を造り出し得ない低縮合のポリアミド製品と區別しての用語である。

上述の如く役立つのは第一チアミン、第一、第二アミンそれ等の混合物であつて兩アミノ基が第三の位置にあるチアミンは役に立たない。一般に第一チアミンは反應性強いため此の目的に適し、其内脂肪族チアミンが最適である。脂肪族チアミンは窒素原子が脂肪族炭素に結合せるチアミンのことを意味する。チアミノ分子もチカーボン酸分子も何れも全部脂肪族であるのが最適である。

最も適當したスーパーポリアミドは $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{RCH}_2\text{NH}_2$ 型のチアミンと $\text{HOOCCH}_2\text{R}'\text{CH}_2\text{COOH}$ なるチカーボン酸 (及びアミド形成誘導體) より造つたもので茲に R 及び R' は 2 價の炭化水素基で R は炭素原子 2 以上を要する。

此種の中最も有望なるスーパーポリアミドは $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ 型チアミンと

5) Ber., 1884, 17, 137

6) Ber., 1894, 27, 403

7) Ann., 1906, 347, 17

8) Ann., 1912, 392, 92

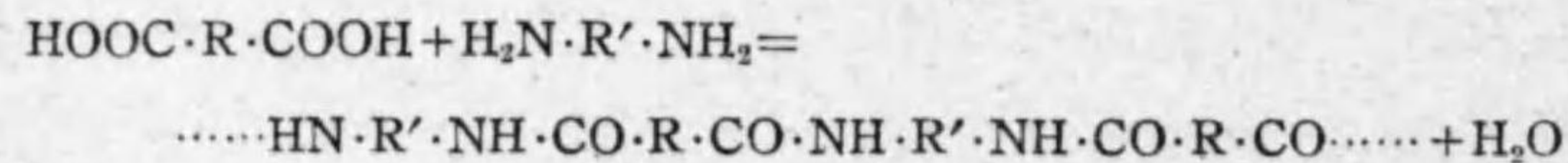
9) J.A.C.S., 1925, 47, 2614

HOOC(CH₂)_xCOOH 型ジカーボン酸 (x は 4 以上, y は 3 以上) より造つたものである。

ジカーボン酸は反応温度に於て安定なるもの及び上述の範囲のものならば何れも使用し得られる。上述の如く遊離のジカーボン酸の代りに或はそれと一緒にある二鹽基カーボン酸のアミドを形成する各種誘導體を用ふることが出来る。二鹽基カーボン酸のアミドを形成する誘導體とは第一アミン或は第二アミンと反応してアミドを造る化合物を指す。例へば無水物類, 酸ハロゲン化物, ハーフエステル及びエステル等であつて最適のものは揮発性 1 價のアルコール或はフェノールである。

琥珀酸, チプロピル琥珀酸, フタル酸等の様な基数 4 のジカーボン酸並に其アミド形成誘導體はスーパーポリアミドを造らない。従つて繊維を造る原料にはならない。基数 4 の之等反応物質がスーパーポリアミドを造る際の缺點は之等の酸は環状化する傾向が著しいためである。即ちジアミンと反応してポリアミドを造らずに環状アミドを造るのである。尙基数 5 のトリメチレン・ジアミン (Trimethylene diamine), 1-3 ジアミノブタン (1-3-Diamino-butane) も亦スーパーポリアミドを造る反応成分として用いられない。又プロピレン・ジアミン, ブチレン・ジアミンの如く第二炭素原子にアミノ基の結合せる基数 4 のジアミンも亦役立たない。然しエチレン・ジアミンは充分とはいへないがスーパーポリアミドを造り得る。

此方法に包含される反応は次の通りである。



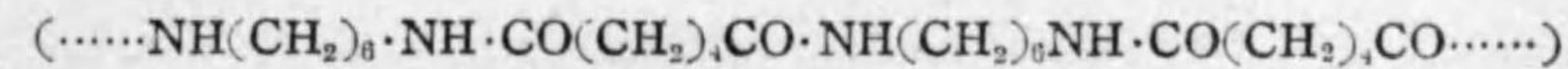
即ち上式で示す如く本製品は夫々の酸, ジアミンの 1 分子から誘導せられた (-NH·R'·NH·CO·R·CO-) 同格の單位の配列から出来上つた長い鎖より組立てられている。此の單位は構成單位と稱し, 此の鎖中の原子團數は單位の長さに関連している。

二鹽基カーボン酸の基数は 2 個の酸性水酸基を式から除いた殘部である。即

ち炭酸の基は (-CO-) でアジピン酸の基は (-CO·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·CO-) である。基の長さは基の鎖中の原子團數に等しい。例へば炭酸の基の長さは 1 であつて, アジピン酸のは 6 である。

同様にジアミンの基数はアミノ基の H を除いた殘部で基の長さは基の鎖中の原子團數に等しい。エチレン・ジアミンの基は (-NH·CH₂·CH₂·NH-) で其の長さは 4 である。同様に 5·メチレン・ジアミンの基数は 7 である。

ポリアミドの單位の長さは合成に使用したジアミンと酸との基の長さとの和であることは明らかである。例へばアジピン酸とヘキサメチレン・ジアミンとより製したスーパーポリアミドは次の構造式を有する。



従つて構造單位は (-NH(CH₂)₆NH·CO(CH₂)₆CO-) で其單位の長さは 14 である。

少くとも基の合計の長さが 9 以上の原料を使用するを要する。何となれば 9 以下では低分子量の環状アミドを形成する傾向があるからである。基の長さ 9 以上のスーパーポリアミドは一般に可溶性, 熔融性を有し, 有用なる繊維に變ずるに便宜である。然るに基の長さ 8 の酸とジアミンとを用いて或る程度此の目的を達することが出来る。即ち其一例は 5·メチレン・ジアミンとチブチル・カーボネートより造つたスーパーポリアミドである。

適當なるジカーボン酸を述べることにする。括弧中の數字は基の長さを示す。蔞酸 (2), マロン酸或はメチルマロン酸 (3), グルタル酸或は其置換體 (5), アジピン酸 (6), ピメリン酸 (7), スベリン酸 (8), アゼラル酸 (9), セバシン酸 (10), ブラシリル酸 (13), テトラデカネチオイン酸 (14), オクタデカネチオイン酸 (18), パラフェニレン・チン酸 (8), ヘキサヒドロテレフタル酸 (6), ペンタメチレン・ジカーボン酸 (5) 等である。

又アミドを造る二鹽基性カーボン酸の適當なる誘導體の例は次の通りである。チブチル・カーボネート (1), チエチル・カーボネート (1), チフェニル・カーボネート (1), 鹽化カーボニル (1), チエチル蔞酸 (2), チエチルアジピ

ン酸(6), セバシン酸チフェニール(10), Di-m-cresyloctadecanedioate(18), 無水アヂピン酸(1), 無水セバシン酸(10), モノメチルアヂピン酸(6), 鹽化アヂピル(6)等である。

適當なるチアミノ酸の基の長さは次の如くである。エチン・チアミン(4), テトラメチレン・チアミン(6), ペンタメチレン・チアミン(7), ヘキサメチレン・チアミン(8), デカメチレン・チアミン(12), トリデカメチレン・チアミン(15), オクタデカメチレン・チアミン(20), パラキシリン(8), サイクロヘキシレン(6)等である。

チアミンと酸或は酸の誘導體との反應は水酸基(水分, アルコール, フェノール)を分離する縮合反應であるか, 或は遊離酸エステル, 鹽化物を使用した場合は鹽酸を分離する。第一階段に於て酸 $\text{AOOC}\cdot\text{R}\cdot\text{COOA}$ (Aは水素基或は炭化水素基) とチアミン $\text{NH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{NH}_2$ と反應して AOH を遊離して $\text{NH}_2\text{R}'\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}\cdot\text{COOA}$ を生成する。此の物質は自ら AOH を遊離して2倍の長さの他の分子を形成することが出来る。他は他の酸分子或は他のアミノ分子とも反應する。初期は別として夫々の階梯を區別して單離することは一般には出来ない。生成物の分子の平均の長さは反應の完結程度による。その理由はそれ等の物質は反應の持続程度により構造上同一であるが種々異つた長さのポリアミド分子を造りあげることが明かになつたからである。

若し反應にチアミンを著しく過剰に使えば製品は大部分 $\text{NH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{HN}\cdot\text{R}'\cdot\text{NH}_2$ なる單量體の物質から出来ていることになる。又同様に酸の方を著しく過剰に用いるときは酸基を両端に持つた短分子の製品が出来る特長がある。比較的少しの過剰のチアミンの場合は比較的長い分子で其兩端にアミノ基のある製品が得られる。理論的には酸とアミンとを大體化學當量を用いると非常に長い分子のものが得られる筈であるが實際的にはアミン及び酸が揮發することを考えに入れて少しく過剰に例へば5%過剰のチアミン又は酸を使用する方が便宜である。

スーパーポリアミドは多くの美術品を造るのに役立つが主に新型の人造纖維

の製造にある。従つてスーパーポリアミドの合成は此の目的の用途に支配される。故に反應は製品から繼續して纖維を引出し得る製品を得るまで進行させる。

操作の好適條件は使用する藥品の性質によつて異なる。温度の範圍は實際上 $120\sim 290^\circ\text{C}$ であるが, 或は又希望するスーパーポリアミドの性質によつて異なる。反應階梯の完結を都合よくするために反應外に出て來るアルコール, フェノール, 水或は鹽酸等を除去する必要がある。一方實際問題として或る期間密閉器内で加壓下に於て反應させる必要が屢々起る。高温度の 220°C に於てはスーパーポリアミドのあるものは空氣の存在するとき色を悪くする傾向があるから化合物の製造中空氣を排除するか又は空氣を近よらせない様にして反應物に空氣が觸れ又は作用することを制限することを要する。不活性ガスを導入するか, 反應を減壓下で行ふか又はシリンジン酸(Syringic acid)の如き酸化防止劑を添加する。

觸媒は大體要しない。然しある場合にはガラス製反應器の表面が觸媒作用をなす時がある。或は酸化物, 炭酸鹽の如きアルカリ性反應の無機物質並に例へば第一鹽化錫の如き多價金屬のハロゲン鹽の如き酸性物質が便宜上觸媒として使用せられる。

多くの場合チアミンと酸或は其誘導體は直接作用する。温度を上昇して其の物質の希望する熔融及び均一状態に保持する。かく操作するときはスーパーポリマーへ變化したか否やは棒で熔融状態のポリマーの表面を接觸して之を引出して容易に試験し得られる。スーパーポリマーが出来れば相當大きい強さと柔軟性を持つた纖維が容易に連續して得られる。此の簡單なる試験法を使ふときは反應の完結を容易に制御することが出来るが, 時間は各のポリマーによつて異なるから各別々に測定する必要がある。好適時間經過後尙操作を進行させると屢々劣等品が出来る。

チアミンと二鹽基カーボン酸のアルキル・エステルを直接反應させる場合には普通反應の初期に 120°C 以上即ち $160\sim 180^\circ\text{C}$ の温度にする。反應物の

揮発性の差により反応混合物の成分の變化するのを防ぐには逆流冷却器或は密閉器中にて作用させる必要がある。最初出来たポリマーは分離する故温度を 200°C 以上、 290°C まで上昇して物質を均一に保持する。遊離したアルコールは反応を促進するためには除かねばならない。分溜塔を用いて之れを行ふか、反応器を一定時間開放するか容器中を減壓にして行へばよい。反応の初期は加圧下に密閉器中で行い、次にアルコールを除くためにふたを開くか或は減壓にするがよい。

二鹽基カーボン酸のアルキル・エステルに代りにアリル・エステルを使用すると行程が簡便になる。ペンタメチレン・チアミンとセバシン酸 (Sebacinic acid) とよりスーパーポリアミドを造る場合にはチエチルセバシン酸の代りにチフェニル・セバシン酸を使用するのが便利である。価格は高いが反応が容易で完全である。このために容易にスーパーポリアミドへの反応が起り遊離のフェノールを完全に除去する必要がない。尚フェノールは著しくスーパーポリアミドを軟くし、溶剤の作用があり、反応混合物を均一にする役割がある。適當なるスーパーポリアミドは密閉器中にて 200°C に於て遊離フェノールを除去せずとも單にフェノールエステルを熱して製造し得られる。

直接熔融反應の最後の階梯は豫熱せる窒素の如き不活性ガスを吹込んで攪拌すると促進される。一般に粘稠性の結晶物が出来上り、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ に温度が上昇すると液状となる。 200°C に於て 2 時間加熱して容器を開き尚 200°C に於て 2 時間、 1mm の減壓下で熱する。

此等スーパーポリアミドは通常の多くの有機溶剤に不溶性であるので反應条件下に於ては兩物質並に反應生成物に對して溶剤であり、化學的不活性の或る種の液體を使用すると良好な結果が得られる。

此の改良に於て希望の反應の終點を決定するには多少はんぎつな手段があるが實驗的に或は其他の方法で一度或る條件に對して反應時間を決定しておけば再生成に對しての反應行程はすぐ瞭解される。

反應が進むに従つて反應混合物の粘度は増すが一方に於て電導度は降下す

る。適當なる考案 (電導セル及び粘度計) により此性質の變化は連続的に測定し得る。固有粘度 (Intrinsic viscosity) が 0.4 以上に昇つたとき反應は一般にスーパーポリアミドの生成まで進んだのである。固有粘度は $\log \eta_r/c$ で示されるが、 η_r はメタクレゾールの稀薄溶液の粘度を、測定温度に於ける同單位のメタクレゾールの粘度にて除したもので、 c は 100cc の g 數で表はした濃度である。溶液の一定量を取り出してアルコールで沈澱させ、之れを 0.5% メタクレゾール溶液として 25°C に於て粘度を測定して簡単に試験する。一般に固有粘度 0.5 以上のスーパーポリアミドからは力の強い纖維が得られることがわかつた。

溶剤を使用するときは溶剤 1 に對してチアミンと酸との和が 1 の濃度がよい。反應は通常 $200\sim 260^{\circ}\text{C}$ に於て、水の遊離に備えた容器中で行ふ。反應温度が溶剤の沸點以上の場合には水其他の溜出は許すが、溶剤を失はない様な壓力の下に於て反應を行ふ。何れの場合でも窒素を用い混合物中を連続的に充分に通ずる。メタクレゾールの他オーソクレゾール、パラクレゾール、フェノール、ザイレノール、パラブチルフェノール、チモール、オーソヒドロキシチフェニル等の溶剤が用いられる。1價のフェノールが適當であつて良好な溶剤である。

スーパーポリアミドは二鹽基酸鹽化物とチアミンとより製造せられる。反應は急激に起るからベンゾールの如き不活性稀釋剤を用いて緩和するとよい。遊離した鹽酸を吸収するために鹽基性物質或は他の酸吸収物を添加する。一例を挙げると苛性アルカリ、炭酸鹽、アルカリ土類酸化物、ピリジン等の如きである。

かくして得たるポリアミドは比較的分子量の小さいことが多いが之れを揮發し易い物質をすぐに除去する條件に於て $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ の高温に加熱すると適當なスーパーポリアミドに變えることが出来る。

スーパーポリアミドの平均分子量は適當した溶剤中に於ける溶解度が限られているために測定が困難である。然しおそらく $7000\sim 20000$ 附近と推定される。融點は高く簡単なチアミンより誘導したものは殆んど何れも不透明な固體であるが一定の温度に於て熔融して透明となる。融點以下で之等スーパーポリ

アミドを X 線試験をすると明確に結晶粉末廻折格子を示す。之等スーパーポリアミドは温水、醋酸或は温フェノールに溶解する。他の多くの通常の溶剤には不溶性である。微細状態では鹽酸、硫酸の如き強鹼酸にはおかされ、之等の酸と共に熱すると定量的に加水分解して元の二鹽基酸とジアミンとになる。強苛性アルカリには抵抗力が強いが最後には加水分解を受けてジアミンと二鹽基酸とになる。

2,3 のスーパーポリアミドの大體の融點、比重は次の通りである。

次の原料よりのスーパーポリアミド	融點 (°C)	比重
ヘキサメチレン・ジアミンとアデピン酸	248	—
ペンタメチレン・ジアミンとセバシン酸	186	1.08
ペンタメチレン・ジアミンと ドデカメチレン・ジカーボン酸	} 170	1.05
ペンタメチレン・ジアミンと ヘキサデカメチレン・ジカーボン酸		
エチレン・ジアミンと ヘキサデカメチレン・ジカーボン酸	} 207	—

此種スーパーポリアミドはすべて連続繊維に紡糸することが出来る。紡糸するにはスーパーポリアミドを適當なる溶剤に溶解して紡糸孔から凝固液中に押し出し得る。繊維は連続的に適宜廻轉圓筒又は紡錘上に集める。押し出した溶液を加熱した室を交互に通過させ蒸發した溶剤を回収する。いずれの方法により紡糸するも硝酸纖維素、醋酸纖維素或はエチル纖維素の如き纖維素誘導體の溶液とスーパーポリアミド溶液とを混合すると、繊維の特徴は變る。

此スーパーポリアミドは溶剤或は柔軟剤を添加せずに熔融状態から直接に連続的に繊維を紡糸し得る特別の性質がある。

此の目的のためには棒を以て熔融状態のポリマーに觸れる。棒を引き出すと繊維が出来る。此繊維を廻轉圓筒又は紡錘上に捲きとり、かくして熔融物がなくなるまで連続的に繊維を引出すことが出来る。此の繊維の切断面は熔融物の温度、糸繰りの速さ等を變更して調節することが出来る。熔融物の温度が高く

糸繰りの速いほど糸は細い。

連続して繊維を得るには熔融スーパーポリアミドを紡糸孔より押し出して糸を連続的に廻轉圓筒上に集めればよい。繊維の太さは熔融ポリマーの温度、加える壓力、紡糸孔の形、繰糸の速度を加減して調節する。このポリアミドから性質上 0.2 デニール或はそれ以下の極めて細い繊維を造ることが出来る。

此繊維の著しい特徴は力を加えると永久に高度の強さをあたえる可能性のあることである。極く少しの力を加えるが如き条件の下でスーパーポリアミドより紡糸した繊維は引出したスーパーポリアミドに近似する。特に X 線で調査すると結晶粉末廻折格子を示すが、常温で適度の力を加えると繊維は直ちに伸び或は 200~700% もコールド・ドロッキングされる。此コールド・ドロッキングは著しく抗張力を増加し或る程度以上力を加えると繊維は遂に切断せられる。コールド・ドロッキングした繊維は永久に伸張し、自然に引出したものよりも強じんで、柔軟性、弾性に富み X 線で検査すると明かに纖維廻折格子を示す。交叉ニコルプリズムで観察するときは著しく B refringence と平行及光を表はし、コールド・ドロイグ繊維が眞の纖維であることを證明している。

實際に連続的に繊維を造ることは紡糸操作の兩部分を容易に遂行することが出来る。即ち押し出して集めた繊維を連続的に希望の伸度或はコールド・ドロッキングする様に、高速度に廻轉せる第二の圓筒上に移すか又は必要な引伸しを與えるように2個の圓筒間に抵抗装置をはさむ。此コールド・ドロッキング法は人造纖維品によく知られている引伸し紡糸とは異り溶剤も、柔軟剤も全く用いず急速且つ完全に施行することが出来る。

繊維の性質はスーパーポリマーを製した原料藥品、反應、紡糸の條件によつて著しく異なる。一般の特性は強じんであること、纖維状であること、高温に對して鈍感であること、極めて弾性恢復力の良好なること、溶剤、化學藥品に對して抵抗力大なること、高温に於ても空氣中で熟成が良好に行はれることなどである。

此繊維は染料に對する親和力強大で、通常羊毛、絹等に用いられる染料によ

り永久に且つ直接に染色することが出来る。

1. 溶剤法によるペンタメチレン・ジアミンとセバシン酸よりのスーパーポリアミドの製造法 (単位長さ 17) は次の通りである。

ペンタメチレン・ジアミン ($\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$) 14.8 部 (重量) とセバシン酸 ($\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$) 29.3 部と混合ザイレノール 44 部との混合物を電導セル、溶剤のための逆流冷却器、窒素導入口、温度計を附し粘度を装備した容器に入れ、沸騰ナフタリン蒸気 (218°C) にて 13 時間煮沸し、適當の間隔をおき、電導度、粘度を測定する。13 時間経過すると固有粘度は 0.62 を示し、電導度は最初 0.0025 mhos より最後には 0.000053 mhos となつた。此時試みに生成品の少量を取り出し、アルコールにて沈澱、分離して強力なる繊維を引出すことが出来る。よつて全生成物を攪拌しつゝ徐々に大量のエチルアルコール中に注ぎ、沈澱せる粒状粉末のスーパーポリアミドは濾過して酒精で洗滌して後乾燥する。融點は $185 \sim 186^\circ\text{C}$ である。

上記生成物を分析せる結果構造式は

$[-\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}-]_n$ である。

之れを鹽酸で加水分解するとセバシン酸とペンタメチレン・ジアミンの鹽酸鹽とに變ずる。此生成物より連続纖維は次の如くにして作成される。

周圍を電熱した金屬片で圍み、底部に直径 0.47 mm の紡糸孔を有する圓筒状金屬容器で 234°C に加熱する。容器の上部から管を通して 3 ポンド壓下で窒素を導入する。押出した纖維を 1 分間 82 フィートの表面速度のあるモーター廻轉圓筒上に集め、連続的に 1 分間 164 フィート速度の第二圓筒上に移し集める。かくして得たるコールド・ドロ잉の程度は 100% である。

出來た纖維は光澤があつて外觀は絹状を示し、交叉ニコルプリズム下に於て著しい平行吸光のある Birefringence を示し、又 X 線試験の結果、明確に纖維廻折格子を與えた。更に纖維に力を加えるとコールド・ドロ잉は全伸長 352% に達する。完全コールド・ドロ잉纖維に對する物理的數字は次の通りである。

切斷の際は 0.62 g のデニールで、抗張力は 5.05 kg/cm^2 或は 5.2 g デニールである。適度に伸張した場合その纖維の伸張恢復は著しく、此點は從來の人造纖維より優る。物理的性質に於て此の纖維は全く濕氣に鈍感で殆んど吸濕しない。

普通の溶剤に對しては抵抗力を有するが、ただ溫醋酸、溫フェノールには抵抗力なく、沸騰トルオール中に 1 週間浸漬しても著しい影響は認められない。1 ヶ月間 110°C の空氣中に貯藏するも軟化しない。然し強鹼酸と加熱するとセバシン酸とペンタメチレン・ジアミン鹽酸鹽とに加水分解する。

2. 溶剤法によるヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene-diamine, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$) とアヂピン酸 (Adipic acid, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$) とよりのスーパーポリアミド (単位長さ 14) の製造法。

ヘキサメチレン・ジアミン 26.4 部とアヂピン酸 33.2 部と沸點 $218 \sim 228^\circ\text{C}$ の混合ザイレノール 60 部との混合物を容器に入れ、混合物を沸騰ナフタリン蒸気で 7 時間加熱する。5 時間 45 分の後電導度は初めの 5 分の 1 となり一定となる。7 時間後優秀な纖維生成の性質を示す。此點に於ける固有粘度は 0.67 で電導度は 0.000065 mhos である。次にスーパーポリアミドをアルコール中に沈澱させる。融點は 248°C で、紡糸して 100% コールド・ドロ잉した纖維は切斷するとき 0.63 g のデニール度を示し、切斷時の抗張力は 6.2 g/デニールである。

此スーパーポリアミド及び纖維は強鹼酸にてヘキサメチレン・ジアミンとアヂピン酸とに加水分解する。

3. ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene-diamine, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$) とセバシン酸 (Sebacic acid $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$) とよりのスーパーポリアミド (単位長さ 17) の製造

(1) ペンタメチレン・ジアミンとセバシン酸との化學的等量を 1 時間、 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ の浴中で密閉ガラス容器内で加熱すると低分子量のポリアミドが生成せられる。容器の壓力を 1 mm に減じて之れを $230 \sim 240^\circ\text{C}$ で 3 時間加

熱する。均一の反応混合物はポリアミドの分子量の増加すると共に漸次粘稠となる。或る一定の時間経過すると漸く液状となる。之より容易に連続繊維が紡糸出来るが幾分脆弱性である。一定温度及び圧の下に尙加熱を5時間続けると強い繊維が得られる。

(2) ペンタメチレン・ジアミンとセバシン酸との化学当量を密閉器中で220~240°Cで2時間加熱する。かくして得られる分子量の小さいポリマーを230~240°Cで1時間1mm 圧下で加熱する。かくして得たるスーパーポリマーであるペンタメチレン・セバシアミドからは力の強い連続した繊維が得られ、又同圧力同温度で尙1時間加熱するとより力の強い繊維が出来る。

(3) ペンタメチレン・ジアミンとセバシン酸との化学当量を密閉器中で3時間200°Cで加熱する。容器を減圧にして1mm となし、230~240°Cで尙加熱を続けると優秀な繊維生成能力を有するスーパーポリアミドを得る。

(4) セバシン酸 28.9 部とペンタメチレン・ジアミン 15.4 部 (5% 過剰) を密閉ガラス容器中で220~230°Cに於て加熱する。更に1mm 圧下で220~230°Cで2時間加熱を続ける。得たるスーパーポリアミドよりは非常に強く柔軟な繊維が出来る。此のポリマーの紡糸性は酸及びジアミンの丁度等量を使用して作成したポリマーに優るものである。

此のスーパーポリアミドは繊維に紡糸し、コールド・ドロ잉する。融点は220°Cで紡糸速度(第一圓筒の表面)1分間225フィートである。完全コールド・ドロ잉は合計440%の伸長である。得られた絹様繊維は切断の際0.65g/デニールで、粘靱性は3.38g/デニール或は33kg/cm²である。

同じスーパーポリアミドより製した1.1gのデニールの繊維を110°Cに加熱して16時間乾燥して直ちに秤量した。又5時間50%湿度に於て25°Cで貯蔵して再び秤量した。其の結果重量は夫々1.1184g, 1.1272gで、繊維は湿度を0.79%吸収する。比較したビスコース人絹は湿気を約8%吸収する。

(5) ペンタメチレン・ジアミン 5 部とセバシン酸 10.39 部 (5% 過剰) と

を230~240°Cに於て密閉ガラス容器中で2時間次に1mm 圧下で1時間加熱する。得られるスーパーポリアミドからは容易に力の強い連続繊維が紡糸せられる。

(6) セバシン酸とペンタメチレン・ジアミンとの化学当量を鹽化第一錫0.1%と共に密閉ガラス器中で230~240°Cで2時間加熱し容器を開き水分を蒸發させる。後1時間大気圧で加熱する。生成せられたスーパーポリアミドよりは力の強い繊維が得られる。

(7) セバシン酸とペンタメチレン・ジアミンとの化学当量を200°Cで逆流冷却器を付したガラス容器中で大気圧下で加熱する。水分を除去するために冷却器を除去し混合物の表面に窒素氣流を徐々に通じて230~240°Cで6時間加熱を続ける。得られるスーパーポリマーのペンタメチレン・セバシアミドは強力な連続繊維に容易に紡糸せられる。

4. ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene-diamine, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$) とエチルヘキサデカメチレン・チカーボキシレート (Ethylhexadecamethylene-dicarboxylate) よりのスーパーポリアミド (単位長さ 25) の製造。

5. ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene-diamine) とエチルデカメチレン・チカーボキシレート (Ethyldecamethylene-dicarboxylate) よりのスーパーポリアミド (単位長さ 21)

6. ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene-diamine) とブチルカーボネート (Butylcarbonate) よりのスーパーポリアミド (単位長さ 8)

7. ヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene-diamine) とジクレシルアジペート (Dicresyl-adipate) よりのスーパーポリアミド (単位長さ 14)

上記の通りスーパーポリアミドの構造單位の一般式は $\text{N}(x)\text{-R}'\text{-N}(x')\text{-R}$ …… であつて、 x 及び x' は水素 (H) 或は 1 價の炭化水素で、 R' は 2 價の炭化水素基、 R は 2 價のアシル基である。

廣い範圍のスーパーポリアミド中で容易に製造出来て最も繊維を造る性質の

秀れたものの一般型構造単位は $\cdots\cdots\text{NH-R}'\text{-NH-R}\cdots\cdots$ (R は 2 價の脂肪族アシル基, R' は 2 價の脂肪族炭化水素基) で R と NH-R'-NH- 基の長さの和は最小 9 である。かくの如きスーパーポリアミドは脂肪族第一チアミンと脂肪族二鹽基カーボン酸或は其アミド生成誘導體とより造られ、酸とアミンとの基の長さの和は少くとも 9 である。

上述の例より次の事が諒解せられる。即ち重要な特徴はチアミンと二鹽基酸或はアミド生成誘導體或は低分子量の繊維を生成しないポリアミドは極度に重合したポリアミドを造る条件の下で終局まで反応させ或は更に反応させねばならない。換言すると生成物が繊維状に引出される温度又は時間まで加熱を続けなければならない。固有粘度が最小 0.4 まで上昇したときに其域に達する。

數種のスーパーポリアミドを造るには高減壓蒸氣罐を包含する分子蒸溜の原理¹⁾を應用するのが便宜である。

以上は繊維の生成を主とするが、此スーパーポリアミドよりはシート、フィルム、バンド、リボン並に其類似品も造られる。シート類も亦コールド・ドローイング出来る。

此ポリアミド繊維を製造する特徴は次の様なものである。

1. 本製造法は各窒素原子に結合した最小水素原子 1 を有する 1 個以上のチアミンと之と略等分子割合の 1 個以上のチカーボン酸と或はチカーボン酸のアミド生成誘導體との相互反應を包含し、チアミノ酸とは不飽和脂肪族結合のなきものであつて基數の和が最小 8 のものを選ぶ。然し其中にチカーボン酸或は基數 4 のアミド生成チカーボン酸並に基數 5 のチアミン、第二炭素原子に結合したアミノ基を包含する基數 4 のチアミンは除外する。兩者を充分時間的に處理して連続纖維を引出し得る製品を造るのである。

2. 反應を一部密閉器中或は逆流器を附して行ふ。

1) Standards Journal on Research, 1929, 2, 476; P. oc. Roy. Soc. (London), 1929, 123, 271; Phil. Mag., 1922, 43, 31; Synthetic Organic Chemicals, Eastman, Kodak Co., Bulltin, Vol. II, No. 3. Feb. 1929.

3. 反應中に生成する副産物を除去する設備を附する。
4. 減壓下に於て或は不活性ガス氣中にて或は酸化防止剤の存在の下にて反應させ、反應物が空氣に接すること及び空氣の作用を避けて制限する。
5. 豫熱した不活性窒素ガスを導入して反應物質を攪拌する。
6. 觸媒としてアルカリ性無機物質例へば酸化物或は炭酸鹽或は酸性物質の多價金屬のハロゲン鹽例へば第一鹽化錫を用ふ。
7. チアミンと酸或は其誘導體を反應せしめ其混合物が熔融體を造り該物質を熔融均一状態に保つ温度に昇し、此熱處理を續けて棒で熔融物の表面に觸れ、之を引出し連続的に纖維を造る。
8. 熱處理の繼續は生成物の粘度が最小 0.4 に、少くとも 0.5 に達するまでを望む。
9. 反應は兩反應物並に反應生成物に對しても本質上不活性溶劑の存在の下にて行ふ。
10. 溶劑としては 1 價のフェノールを使用する。
11. 溶劑として単一ベンゾール核の 1 價のフェノールを使用する。
12. 反應温度は 120~290°C の範圍である。
13. 反應物質の全基數の和は最小限度 9 である。
14. 使用するチアミンの式は $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ であつてチカーボン酸或はアミド生成誘導體の式は $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (R, R' は 2 價の炭化水素基で、R の鎖數は最小 2 個の炭素原子) である。
15. 使用するチアミン或はアミドを生成する誘導體の一般式は $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_x\cdot\text{NH}_2$ (x は 4 以上) であつて、二鹽基酸は $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_y\cdot\text{COOH}$ (y は 3 以上) である。
16. 使用するチアミン或はチアミン類は第一チアミン特に脂肪族チアミンである。
17. 使用するチカーボン酸或は其誘導體は脂肪族である。
18. 使用するチカーボン酸のアミド生成誘導體は無水物、酸ハロゲン化物、

ハーフエステル、チエステル等である。

19. 使用されるアミド生成誘導体は揮発性 1 價アルコール或はフェノールの二鹽基カーボン酸エステル類である。

20. 反應生成物は其後連続的纖維に紡糸せられ或はシート、フィルム、バンド、リボン其他類似品を製造し得る。

21. 生成物を適當なる溶剤中に溶解し、溶液を紡糸孔より凝固浴中へ押し出し或は熱した空中に通して溶剤を蒸發して除去する。

22. 生成物を直接熔融物より紡糸し或は熔融物を紡糸孔を通して押出す。

23. かくして得たる織條に常溫に於て力を與え之れを伸張してコールド・ドロウイングすると X 線試験に於て明確に纖維廻折格子を示す。

24. ヘキサメチレン・ジアミンとアヂピン酸或は其アミド生成誘導体との反應は包含されている。

25. 實質上例示の方法、實質上記載の方法、ここに記載の方法で得られた生成物である。

重合アミンの製造¹⁾ 以上記載の方法は各窒素原子に少くとも 1 個の水素原子を有する 1 つ或は 1 つ以上のジアミンと 1 つ或は 1 つ以上のチカーボン酸或は又その酸の代りにアミドを造る様な誘導体との相互作用によつて、適當時間熱處理の結果、連続的に糸に引き得る様な重合アミドの製造に就いてであつた。かくして得られた物質は所謂スーパーポリアミドであつて、それは紡糸可能であつて、或は又該物質から皮膜又はリボンを造ることが出来る。かくして製造せられた糸、リボン等は之れを順次にその固形状態の間に張力をかけて、即ち所謂コールド・ドロウイングに附して、種々の點に於てその性質が天然絹糸に非常によく似た粒子配列のよい糸を製造することが出来る。

夫々反應させる物質は略分子當量の割合に用いるのであるが、實際には揮發による損失を考慮し、ジアミン或は酸の何れかを 5% 位過剰に使用した方がよい。ジアミン及び酸は混合後直接反應溫度まで加熱するのである。

1) イギリス特許 474999, 1937, 11, 11

此方法はチアミン及びチカーボン酸を反應させ、その分解點以上に加熱するときは先づ重合アミドを造り、そのものは更に加熱によつて非常に長い分子のスーパーポリアミドを造るといふことにかかつているが、それと共に又かくして出來た第一次の鹽を取り出すか、或は之れを別々の操作で製造し、然る後目的に應じて希望のスーパーポリアミドを造るべく加熱する方が最初より連続的にスーパーポリアミドを造るよりは明かに有利であるといふことの發見にかかつている。

チアミン・チカーボン酸鹽を別々に製造する。或は之れを單離するときは有利である。その理由はかかる鹽類はチアミン類よりは安定であり、従つてスーパーポリマー製造用の純粹なる原料として、甚だ便利に貯蔵することが出来るからである。之れは品位の高い糸或は其他の類似物の製造に對しては非常に重要な事柄である。チアミン・チカーボン酸鹽類を取出すことは又その原料中のチアミン及びチカーボン酸中に含まれていた不純物質を除去し得る傾向を伴ふから、此點でも有利である。又チアミン・チカーボン酸鹽類は一般に判然たる融點を有している結晶性物質であるから水或はアルコールの様な溶剤から容易に精製することが出来る。又かかる鹽類を豫め單離することのもう一つ利益は其必然の結果として重合時に於けるチアミン及びチカーボン酸の割合を合理的に調整し得る點にある。何となれば酸或はアミンの何れか一方の反應物質が多少過剰に存在する如き溶液から鹽類が析出せられる様な場合に於てすら、その出來た鹽類は實際上は正に當量のチアミンとチカーボン酸を含有しているからである。

それ故に一般にかかる單離操作は目的の重合を再び繰返して行ふ様なことを非常に容易にする。又最後の目的物を一定物質のものとなすがためにも甚だ都合である。

チアミン・チカーボン酸鹽を製造するには、加溫時に於てはその鹽類を成るべくよく溶解するが、冷却すると殆んど溶さないといふ様な液體中に於て各反應物質の化學當量を適當に加溫しつゝ混合すればよい。かかる溶液を冷却する

と生成する鹽類は結晶状に析出されるが、此者は必要に応じては再結晶によつて精製することが出来る。鹽類を造る他の簡便な方法はジアミンを適當な溶剤(成るべく有機溶剤がよい)に豫め溶しておき、その溶液とチカーボン酸の溶液とを混合するのである。一般に生成した鹽類はその原料であるアミンや酸よりも有機溶剤に溶けにくいので、それは混合物から容易に析出する。又鹽類を製造するにはアミンと酸とを熔融してもよいが、かくして造つたものは一般に再結晶する必要がある。アルコール或はアルコール水溶液はかかる鹽類の製造や結晶のための溶剤としては特に有用なものである。鹽類の製造に當つては、その鹽類の分解温度以上に鹽類を加熱しないよう注意せねばならない。さもなくばポリアミドになるおそれがある。0~100°C の温度が一般には最も好適である。出来た鹽類は水或はアルコール水溶液に容易に溶解する。水溶液中では解離する。例へばジアミンとしては $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ 、チカーボン酸としては $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ の如きものから出来た鹽は其水溶液中に於ては $^+\text{NH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_3^+$ の如きチアンモニウムイオンと $^-\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}^-$ の如きチカーボキシリオンとに解離するのである。又之等の鹽類は一般にアセトン、エーテル、ベンゾール等には不溶性である。次に代表的鹽類の熔融點を示すと次表の通りである。

チアミン	酸	鹽類の融點 °C
テトラメチレン・ジアミン (Tetramethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$)	アゼレイン酸 (Azelaic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)	175-176
ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$)	セバシン酸 (Sebacic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)	129-131
ヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$)	アヂピン酸 (Adipic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	183-184
ヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$)	セバシン酸 (Sebacic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)	170-172
オクタメチレン・ジアミン (Octamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$)	アヂピン酸 (Adipic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	153-154

オクタメチレン・ジアミン (Octamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$)	セバシン酸 (Sebacic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)	164-165
デカメチレン・ジアミン (Decamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$)	アヂピン酸 (Adipic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	142-143
デカメチレン・ジアミン (Decamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$)	パラフェニレン・チ醋酸 (Paraphenylene diacetic acid) ($\text{HOOCCH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array} \text{CH}_2\text{COOH}$)	192-194
ウンデカメチレン・ジアミン (Undecamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$)	セバシン酸 (Sebacic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)	153-155
ドデカメチレン・ジアミン (Dodecamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$)	アヂピン酸 (Adipic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	144-145
ドデカメチレン・ジアミン (Dodecamethylene-diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$)	セバシン酸 (Sebacic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)	157-158
パラキシリレン・ジアミン (Paraxylene-diamine) ($\text{H}_2\text{NH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array} \text{CH}_2\text{NH}_2$)	セバシン酸 (Sebacic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$)	210-212

製造法 144 部 (重量) のヘキサメチレン・ジアミンと 174 部 (重量) のアヂピン酸とを 1300 部の 95% エチルアルコール及び 210 部 (各重量) の水の存在に於て混合し完全に溶解するまで加温する。之れを冷却すると生成鹽の純粹白色の結晶が得られる。之れを濾過し 1300 部の 95% アルコール及び 200 部の水の混合溶液から再結晶する。此際の收率は 247 部 (重量) である。此の鹽類は 183—184°C の融點を有し分析の結果によるとヘキサメチレン・チアンモニウム・アヂピン酸である。

チアミン・チカーボン酸鹽類からスーパーアミドを製造するには溶剤或は稀釋剤を用い或は又之等を用いず、而して加熱物の一少部分の試験の結果が非常に良好な可紡性を示すに至るまで鹽類を加熱するのである。此反應温度は 180~300°C の範圍である。かくして製造せられた鹽類はそれと同量の 218—222°C の沸點を有する混合ザイレノールと共に加熱してスーパーポリアミドに変化することが出来る。其際使用する容器には溶剤の回収装置が備えつけてあ

り、又加熱は窒素氣中にて3時間熱するのである。加温混合物を多量のアアルコール中に投入すると生成したスーパーポリマーは非常に微細な白色の結晶として析出するが之を濾過し然る後乾燥する。此者は248°Cの融點を有し1.2の固有粘度を持つている。又此ものは其熔融状態のまま或は又其溶液として紡糸することが出来る。鹽類の溶媒の代用としては、鉱油の如き非溶剤たる稀釋劑或は又溶劑、非溶劑の混合物をも使用することが出来る。或は又かかる鹽類からはジアミン或はジカーボン酸の少量過剰の存在に於てもスーパーポリマーを製造することが出来る。

溶媒を使用しない場合の製造法は2モルのヘキサメチレン・チアンモニウム・アジピン酸を0.02モルのアジピン酸と共にステンレス鋼製の攪拌器及び凝縮器附の銀内張をしたオートクレーブ中にて加熱する。此の場合加壓罐中の空氣は先づ豫め排出し、ハイドロサルファイト溶液(俗にSilver salt solution)にて充分洗滌し酸素の痕跡をも除去せる窒素ガスと置換しておくことが必要である。此際の窒素の壓力は5氣壓より少しく高くしておく。加壓罐は1.5時間の間に288°Cまでに熱せられる。それから約0.5時間以上を要して壓力を漸次に常壓まで下げ更に2.5時間加熱を繼續する。之れを冷却するとポリヘキサメチレン・アジピン酸アミドが白色の固形物質として得られるが、それは0.9の固有粘度を持つている。其熔融物からはビスコースを紡糸する際に用いられる様な一定容積傳達用のポンプを使用して立派な糸を紡糸することが出来る。又其糸からは有用な編織物に織つたり編んだりすることの出来る撚糸を造ることも出来る。

各種鹽類の混合物からは又混合ポリマーを造ることも出来る。それから又各種の鹽類より製造した各種のスーパーポリマーを糸に引く前に夫々一緒に混合することも出来る。後者の場合に於ては製造せられた糸の融點は原料成分である各種スーパーポリマーの融點の中間に位するが主としてその成分中の高融點のものに近い値を示している。然るに前者の場合即ち各種鹽類の混合物より混合ポリマーを造つた場合の融點は一般にその各成分の融點より低いことを常と


する。以上の結果として別々に造つた各スーパーポリマーを混合することによつて低い融點を有するスーパーポリマーの多量と高い融點を有するスーパーポリマーとを組合せて非常に性質の優秀な、そして原料成分中の高融點のものに極めて近似の融點を持つたスーパーポリマーを製造することが出来る。

スーパーポリアミドとして最も望ましいものは少くともその單位の長さの値が9以上に達するものであるが、それを更に詳細にいへば $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ にて示される如きジアミノ酸及び $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ の如きジカーボン酸から誘導せられる如きものである。上式中に於てはR及びR'はオレフィンとかアセチレン系の不飽和のものを含まない所謂2價の炭化水素基を意味しており、そして又式中のRはその鎖の長さが少くとも2個以上の炭素原子を有するが如きものに相當するものがよい。之れを更に説明すると $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2$ の如き一般式にて示されるジアミン及び $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_y \cdot \text{COOH}$ の如き一般式にて表はされるジカーボン酸とより製造せらるべきものであつて上式中少くともxの値の4以上のもの、yの値の3以上のものが特に有効である。ポリヘキサメチレン・アジピン酸アミドは特に有効なスーパーポリマーである。さて今ここに有効と考えられるスーパーポリマーの代表的のものに就いてその融點を記載すると次表の通りである。表中記載の各融點は夫々該當する各ジアミン・ジカーボン酸鹽から製造した各スーパーポリマーの融點をあらはすものである。

スーパーポリアミドの融點

チアミン	二鹽基酸	單位長さ	融點(°C)
テトラメチレン・チアミン (Tetramethylene diamine) ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$)	アジピン酸 (Adipic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	12	278
同上	スベリン酸 (Suberic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$)	14	250
同上	アゼレイン酸 (Azelaic acid) ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)	15	223

同上	セバシン酸 (Sebacic acid) (HOOC(CH ₂) ₈ COOH)	16	239
同上	ウンデカネジオイン酸 (Undecanedioic acid) (HOOC(CH ₂) ₉ COOH)	17	208
ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene-diamine) (NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂)	グルタル酸 (Glutaric acid) (HOOC(CH ₂) ₃ COOH)	12	198
同上	アジピン酸 (Adipic acid) (HOOC(CH ₂) ₄ COOH)	13	223
同上	ピメリン酸 (Pimelic acid) (HOOC(CH ₂) ₅ COOH)	14	183
同上	スベリン酸 (Suberic acid) (HOOC(CH ₂) ₆ COOH)	15	202
同上	アゼレイン酸 (Azelaic acid) (HOOC(CH ₂) ₇ COOH)	16	178
同上	ブラシリイン酸 (Brassylic acid) (HOOC(CH ₂) ₁₁ COOH)	20	176
同上	テトラデカネジオイン酸 (Tetradecanedioic acid) (HOOC(CH ₂) ₁₂ COOH)	21	170
同上	オクタデカネジオイン酸 (Octadecanedioic acid) (HOOC(CH ₂) ₁₆ COOH)	25	167
ヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene-diamine) (NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂)	セバシン酸 (Sebacic acid) (HOOC(CH ₂) ₈ COOH)	18	209
オクタメチレン・ジアミン (Octamethylene-diamine) (NH ₂ (CH ₂) ₈ NH ₂)	アジピン酸 (Adipic acid) (HOOC(CH ₂) ₄ COOH)	16	235
同上	セバシン酸 (Sebacic acid) (HOOC(CH ₂) ₈ COOH)	20	197

デカメチレン・ジアミン (Decamethylene-diamine) (NH ₂ (CH ₂) ₁₀ NH ₂)	同上	22	194
同上	パラ・フェニレン・ジ醋酸 (Para-phenylene diacetic acid) (HOOCCH ₂ C  CH ₂ COOH)	20	242

スーパーポリマーの製造装置としてはガラス、陶磁器、エナメル、ロヂウム合金、白金クロム鍍金せる金属及びクロム・ニッケル鋼を包含する含クロム鉄材等にて製造せられたもの、或は又之等の物質にて内張せられた容器を使用する。淡色の製品を得んがためには酸素を除去したる後窒素氣中にて反應を起さすべきである。

スーパーポリマーは特に人造繊維或は皮膜等の製造に對して有用なるものであるが、又成型材料、塗料、膠着劑及び充填物質としても使用することが出来る。又何れにしてもかかるスーパーポリマーは纖維素誘導體、樹脂類、可塑劑、顔料、染料等と併用することが出来る。

さきに記載した様な各代表型ポリマーより成る撚糸から編み込まれた編物は非常に卓越した弾性的物質を有している。即ち之等の編物は天然絹糸よりも非常に優れた弾性恢復率を有しているが、それは強い張力をかけたときとか濕氣の多いときとか水にぬれたとき或は又長時間に互つて張力をかけるが如き状況に於ては特に其性質は優秀である。一例をあげると 95 デニール (7本, 10回撚) の天然絹糸から編み込まれた編物は之に 3分間 75% の張力をかけた場合に、その張力を去つた後に於て相對濕度 85% に於ては 24%、濕潤状態に於ては 34% の弾性恢復率を示すに過ぎないが、同様に編み込まれた重合アミドの織物 (123 デニール, 24本の糸から成る撚糸から造たもの) は前と全く同様の條件に於て相對濕度 88% のときは 71%、完濕の状況に於ては 80% の優秀な弾性恢復率を示す。此の試験の後では絹編物は甚しい永久的な變形を起すが、重合アミドからの編物は實質上ほとんどその原形のままである。又此の重合アミドの編物から糸を取り出して調べてみると此の糸は絹糸の場合よりもよ

くその最初の縮れた形を保有している。

重合アミンの製造法の特徴をあげると

1. スーパーポリアミドを製造する目的で以てジアミン及びチカーボン酸より其鹽類を造り或はその単離せる鹽類の1つ或は2つ以上の混合物を加熱することである。
2. ジアミンとチカーボン酸とをそれ等の溶剤の存在の下で反応させて其鹽類を造り、或は又かくして出来た鹽類を分離し、必要に応じては其溶剤から再結晶によつて鹽類の精製を行ふところのジアミン・チカーボン酸鹽類製造方法の改良である。
3. 溶媒として水溶液を使用することである。
4. ジアミン及びチカーボン酸を分子當量の割合に混合する方法である。
5. ジアミン・チカーボン酸鹽類よりそのスーパーポリマーを製造する場合に鹽類加熱用装置としては銀、タンタリウム、クロム鍍金せる金屬或は含クロム鐵材等にて製造せられたもの、或は又之等の物質にて内張せられた容器を使用する方法である。
6. 鹽類の加熱温度を $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ とする。
7. 鹽類を加熱するに當つて稀釋劑としてそれ等の鹽類或は生成スーパーポリアミドの溶劑或は非溶媒又は溶劑、非溶劑の混合物を使用する方法である。
8. 使用するジアミンとして $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ の如き一般式にて示されるものチカーボン酸としては $\text{HOOC}\cdot\text{CH}\cdot\text{R}'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ の如き一般式にて表はされるが如きものを使用する方法である。但し上式中 R 及び R' は2價の炭化水素基を意味するがオレフィン系或はアセチレン系の不飽和のものを包含しない。且又 R はその鎖の長さが少くとも2個以上の炭素原子を有するものに匹敵するものである。
9. 使用せられるジアミンは $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ の如き一般式にて示され、又チカーボン酸は $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ の如き一般式にて示されるものを使用するのである。但し記載の化學式中の x は少くとも4以上であり、 y は少く

とも3以上であることを要する。

10. ジアミンとしてヘキサメチレン・ジアミン、チカーボン酸としてはアジピン酸を使用することを含む方法である。
11. 各種スーパーポリアミドを單獨又は混合して使用し、それより糸、フィルム或は他の類似物質を造り、然る後之れをコールド・ドロ잉する方法である。

ポリアミド製造法の改良 上述の通りジアミンと二鹽基性カーボン酸とより得られるスーパーポリアミドは高温に於て熔融し、比較的溶解し難い物質であり、種々の有用纖維を造り得る。之等のポリアミドは又塗料、充填材、サイジング、膠着劑、成型材料として有用であるが、その有用性はポリアミドが普通の有機溶劑に不溶であるために多少制限されている。フェノール類及び低級脂肪族は之等ポリアミドの唯一の溶劑である。

ポリアミドはジアミン及び二鹽基性カーボン酸より製造する際、之等の物質の一方或は双方が反應基(ジアミンに於てはアミノ基、二鹽基性酸に於てはカーボキシル基)を除く原子鎖に1個の酸素或は硫黄原子を含む場合に溶解性を増すことが発見せられた。(此の酸素或は硫黄原子はヘテロ原子とよぶ)。かくの如く兩反應物質の一方或は双方の原子鎖に酸素或は硫黄原子の存在する場合には得られるポリアミドは概して普通の有機溶劑によく溶解するを以て塗料、充填材等の材料に好都合である。又纖維としても有用なものが得られる。

ポリアミドの製造は兩反應物質を分子當量に混合して反應させる。之等を溶劑なしに、或は溶劑の存在の下で、或は又非溶劑である稀釋劑、例へば醫藥用の白色油を使用し、其存在の下にて熱する。反應は酸素を存在させずに行ふのがよい。ジアミノ酸と二鹽基カーボン酸とは最初鹽を生成する様に反應させる。そして場合によつてはポリアミドに變ずる前に分離し精製する。生成した鹽類は一般に結晶性であつて適當な溶劑、例へば水、アルコール或は之等の混合溶液に溶解し、次いで再結晶させて精製する。此の方法はアミンと酸との反應の割合を等量比ならしめると有効である。然しながらジアミン或は二鹽基性酸を

5% 過剰に使用してポリアミドを製造する。

此方法に於ては一次或は二次のジアミンを以て行ふ。2つの一次アミンが好ましい。酸素或は硫黄のヘテロ原子を持つアミノ酸もジアミン。二鹽基性酸と共に使用し得られる。

此方法に於て用いられる適当な二鹽基性酸は

チフェニロール・プロパン・チ醋酸 (Diphenylolpropane diacetic acid) (p, p'-HOOC·CH₂·O·C₆H₄·C(CH₃)₂·C₆H₄·O·CH₂·COOH)

サリシル醋酸 (Salicyl acetic acid) (o-HOOC·C₆H₄·O·CH₂·COOH)

チチオチグリコール酸 (Dithiodiglycollic acid) (HOOC·CH₂·S·S·CH₂·COOH)

チカーボキシチベンチル・チサルファイド (Dicarboxydibenzyl disulphide) (o, o'-HOOC·C₆H₄·CH₂·S·S·CH₂·C₆H₄·COOH)

チグリコール酸・チフェニロール・サイクロヘキサシチ醋酸 (Diglycollic acid diphenylol cyclohexane diacetic acid) (p, p'-HOOC·CH₂·O·C₆H₄·C₃H₁₀·C₆H₄·O·CH₂·COOH)

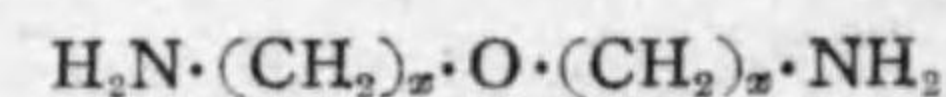
チベタナフトール・チ醋酸 (Di-betanaphthol diacetic acid) (HOOC·CH₂·O·C₁₀H₇·C₁₀H₇·O·CH₂·COOH)

レゾルシノール・チ醋酸 (Resorcinol diacetic acid) (m-HOOC·CH₂·O·C₆H₄·O·CH₂·COOH)

一般に之等の酸は次の形を持つている。HOOC·CH₂·O·R·O·CH₂·COOH

R は 2 價の有機の基を示す。アミドを生成する酸の誘導體即ちエステル、無水物、アミド及び酸ハロゲン化物は遊離酸の代りに使用し得る。

本方法に於て使用し得る適当なる置換アミンの例を示すと次の式を持つている。



x は 2 以上であつて CHS で以て置き換え得る。前記ジアミンの何れに対しても所謂ヘテロ原子を持つ酸を作用させ得る。又前記何れの酸に対しても所謂ヘテロ原子を持つジアミンを作用させ得るのである。

ジアミン及び二鹽基性酸の基の長さの和は 7 以上であることを要する。さもなければ生成されるものは環状の低分子量の物質が多くなる。實際に使用するものは基の長さの和が 9 のものより得ている。

生成する物質は大部分樹脂状でその軟化點、溶解性は使用する反應物質によつて變つてくる。それはアルコール、フェノール類、有機酸、エチレングリコルヒドリソ、チオキサン、エチレングリコルのエチルエーテル、アルコールと炭化水素との混合物等の溶剤に溶ける。そして乾性油、樹脂類、纖維素誘導體等と混合して塗料、可塑物等として有用である。又ラッカー、エナメル等の製造にも使用し得る。高度重合のポリアミドは纖維状になし得て、之れをコールド・ドロイングにより有用な纖維を造ることが出来る。

デカメチレン・ジアミン (Decamethylene diamine, NH₂·(CH₂)₁₀·NH₂) 17.2 部をエタノールに溶解し、チフェニロールプロパン・チ醋酸 (p, p'-HOOC·CH₂·O·C₆H₄·C(CH₃)₂·C₆H₄·O·CH₂·COOH) 34.4 部を同じくエタノールに溶かして加える。15分間放置して結晶したジアミン・二鹽基性酸鹽を分離して、少量のアルコールを以て洗ふ。鹽は 50% エタノールと共に熱して溶解し元の二鹽基性酸を加え、リトマスにて中性とする。冷却すると結晶を生ずるが之れを風乾する。之れを等量のフェノールと共に 220~225°C に最初 2 時間熱する。最後の 0.5 時間は壓力を 2 mm に落し、フェノールを放散させる。かくして得た物質は透明な琥珀色の堅く強靱な樹脂で 63°C で軟化する。エチレングリコルのエチルエーテル、チオキサン或はエタノールとベンゾールとの混合物に溶ける。乾性油を添加した多價アルコール、多鹽基性酸樹脂に匹敵する。それは金屬、ガラス、再生纖維素、フィルムによく附着する。水、アルカリ、酸によく耐える。又強靱なフィルムとすることが出来る。100~125°C, 100 氣壓に於て成型し得られて強い琥珀色のものとなる。

チフェニロールプロパン・チ醋酸 (Diphenylolpropane diacetic acid) 65 部とエチレン・ジアミン (Ethylene diamine, NH₂·C₂H₄·NH₂) 12.5 部を窒素氣中に於て 220~225°C に於てたえず攪拌しながら 2 時間熱する。かくし

て得た樹脂状のポリアミドは淡い琥珀色で堅い。チオキサン、エチレングリコールのエチルエーテルに溶解する。85°C で軟化する。

チフェニールプロパン・ジ醋酸 (Diphenylolpropane diacetic acid) 1.45 部とアジピン酸 (Adipic acid) 24.6 部をエタノール 150 部に溶解し、之れにヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene diamine) を 200 部のエタノールに溶解した液を加える。生成した結晶鹽の収量は 63 部である。之れを當量のエタノールと共に熱し徐々に水とエタノールとを追出す。次に温度をあげて 200~295°C に於て 2~3 時間保つ。かくして得られる物質は堅く強靱で 225°C で熔融するが樹脂状といふよりは結晶状である。之れは織條に紡糸し得て、コールド・ドロ잉により粒子配列の良好な繊維となし得る。

サルシル醋酸 (Ortho-salicyl acetic acid, $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$) 19.6 部をデカメチレン・ジアミン (Decamethylene diamine, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{NH}_2$) 18.1 部と共に 1.5 時間 220~225°C に熱する。生成物質は常温では軟い。

ジチオ・ジグリコール酸 (Dithio-diglycollic acid, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{NH}_2$) をフェノール 16 部に溶解し、1.5 時間 200~210°C に熱する。加熱の最後の 0.5 時間に於て壓力を減じて、フェノールを除く。エタノール及びエチレングリコールのエチルエーテルに溶解する樹脂状のポリアミドが得られる。之れは 36°C で軟化する。

3-3'-ジアミノ・プロピル・エーテル (3-3'-Diaminopropyl ether) とアジピン酸とより得た物質 2 部とオーソ・ハイドロキシ・チフェニール (Ortho-hydroxy diphenyl) 2 部とを空氣を除いて 2 時間 250°C に熱する。オーソ・ハイドロキシ・チフェニールは 50°C に於て 2 時間減壓状態で熱して除く。かくして得た物質は無色強靱なポリアミドであつて 1.2 の固有粘度を持つている。185~190°C にて軟化し織條に紡糸し得られて、コールド・ドロ잉により有用な繊維を造り得る。

オーソ・ハイドロキシ・チフェニール (Ortho-hydroxy diphenyl) をヘキサメチレン・ジアミン (Hexamethylene diamine) 及び $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$

$\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ とより得た鹽と等量混合して 218°C にて 3 時間熱する。オーソ・ハイドロキシ・チフェニールは高度真空にして 250°C に於て 1 時間熱して除く。續いて尙 230°C で 2 時間熱すると生成重合物は 0.76 の固有粘度を有し、融點は 200°C である。コールド・ドロ잉して織條に紡糸し得られる。

ペンタメチレン・ジアミン (Pentamethylene diamine) 9.4 部とジグリコール酸 (Diglycollic acid) 12.3 部をメタクレゾール (Meta cresol) 20 部に溶解し、窒素氣流中に於て 205°C で 2 時間熱する。次で 2 mm の減壓で 220°C に於て 2.5 時間熱しメタクレゾールを除く。生成物質は透明な琥珀色の樹脂で 60°C で軟化し始め 130°C で完全に熔融する。0.43 の固有粘度を有し、熔融状態から連続繊維に紡糸し得る。

本方法に於ては酸素或は硫黄のヘテロ原子を含むジアミン或は二鹽基性酸よりポリアミドを造り之れを酸素或は硫黄のヘテロ原子を含まないジアミン或は二鹽基性酸より得た類似のポリアミドとを混合することは其の性質を変えるに有效な方法であつて、實際に酸素或は硫黄のヘテロ原子を含まないポリアミドの熔融紡糸の温度を下げるのに屢々用いられる。

本方法は成るべく酸素の存在しない状態に於て、稀釋剤を加え或は加えずにジアミン及び二鹽基性カーボン酸或は基の長さが 7 以上である酸の代用物より熱處理によつてポリアミドを得る方法であつて兩反應物質の何れかが反應基を除く原子鎖内に 1 個の酸素或は硫黄原子を含むことを特徴とするものである。

$\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ なる式 (R は 2 個の有機の基を表はす) を持つ二鹽基性酸或はアミドを造り得る酸の誘導體例へばチフェニール・プロパン・ジ醋酸 (Diphenylol propane diacetic acid) を使用するを特徴とする方法である。

ポリアミドより織條、織維、塗料、膠着劑、成型材料、可塑物等が造られる。人造織維、フィルム及び類似物の改良¹⁾

1) イギリス特許 491111, 1938, 8, 26

前述の如くポリアミドは或種のチカーボン酸或はアミドを生成するチカーボン酸の誘導體と或種のチアミンとの相互反応によつて得られ、之れは連続纖維に紡糸し得るものである。纖維になるポリアミドはスーパーポリアミドである。かくの如きポリアミドは $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ なる式を持つチアミンと $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ なる式を持つチカーボン酸或はアミドを生成する酸の誘導體とより得られる。ここに R 及び R' は 2 價の炭化水素基で、不飽和脂肪酸基は持たない。又 R の鎖は少くとも 2 個の炭素原子を持つている。此の種類のものの中で最も好ましいものは $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2$ なる式を持つチアミノ酸と $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_y \cdot \text{COOH}$ なる式を持つチカーボン酸より得たものである。上記 x は 4 以上、 y は 3 以上の數を示す。その例はヘキサメチレン・チアミンとアチピン酸とより得たもの及びデカメチレン・チアミンとアチピン酸より得たものとである。

かくして得たスーパーポリアミドは溶剤や可塑劑を加えずに熔融物より直接に或は又之等を加えた溶液を凝固浴や加熱室に押し出して紡糸し得るのである。

スーパーポリアミドより得た纖維の特徴は張力を加えることにより永久的な高度の粒子配列を與え得ることにある。此の纖維は常溫に於て 200~700% 引伸す、即ちコールド・ドロイングを行い、絹糸等の天然纖維に似た性質を賦與することが出来る。コールド・ドロイングは必ずしも常溫で行ふわけではない。コールド・ドロイングなる言葉はスーパーポリアミドの纖維、リボン等をその融點以下の溫度に於て即ち固體の状態に於て引き伸すことを意味する。

初めに得た纖維から粒子配列のよい纖維を造る作業は紡糸作業の一部として行ふ。

スーパーポリアミドを最初冷水或は温水又は水酸基を持つ非溶剤に接觸させて後コールド・ドロイングを行ふとコールド・ドロイングは容易に行い得るのである。スーパーポリアミドは紡糸して後濕潤氣中でコールド・ドロイングを行ふか或は纖維に最初水を散水して後に行ふ。かくすると纖維の表面の靜

電的な帯電を奪ふのみならず、コールド・ドロイング自身も容易に出来る。此の方法はリボン、フィルム、シート等を造る場合にも有利に應用し得る。

此のコールド・ドロイングに於ける此方法は比較的大なる直徑 (0.003~0.03 インチ) の纖維に於て特に有効である。之等は剛毛として馬毛やアンゴラ羊毛の代用品等に用ふ。此の太い纖維は最初ドロイングの作用前に水に浸しておくこととコールド・ドロイングが非常に容易になる。此の太い纖維は 100°C に加温しておくこととコールド・ドロイングによい影響を與える。ぬらさずにおくと太い纖維は裂けることがある。水で處理することはスーパーポリアミドが水で飽和するまで行ふがよい。この方法は全然コールド・ドロイングを行はないスーパーポリアミドに対しても行ひ得るが又一部コールド・ドロイングを行つたものにも應用し得ることは勿論である。

水或は他の水酸基を持つ非溶剤も溶液よりの紡糸を望む場合にはスーパーポリアミドの溶剤に併用して使用する場合がある。かかる際には水は纖維が凝固浴中で凝固するのを助け、尚水が纖維と接觸し續けるならば次のコード・ドロイングを容易ならしめる。或種の溶剤を使用する場合は溫度をあげて作業する必要のあることがある。フェノールのみをスーパーポリアミドの溶剤として使用した場合は 75°C 以上の作業溫度を必要とする。かかる高溫度に於ては普通の濕式紡糸の様に紡糸孔を凝固浴中に浸すことは凝固浴を充分高溫度に保たない限り不可能である。もし此の場合フェノールを適當量の非溶剤例へば水、イソブタノール等を以て稀釋するならば常溫に於て紡糸が可能であり、従つて紡糸孔を凝固浴中に浸すことが出来る。

一般にスーパーポリアミドのフェノール或は酸の溶液より紡糸する場合にはアルカリ水溶液特に 2-10% の苛性ソーダ或は硫化ソーダの溶液が有効である。

凝固浴中でコールド・ドロイングを行ふことは浴中でなければ凝固が充分行はれない限り避けた方がよい。浴の外で纖維の洗滌作業前後に於て行ふ方がよい。一般に纖維を水やイソブタノールでぬらすことは凝固が終つてから行ふ

がよい。

此改良は粒子配列の良好な繊維の製造に關するもので、ドロイングを行つていないか或は一部ドロイングを行つたポリアミドに水或は水酸基を持つ非溶剤を液體又は氣體の状態で作用させてぬれているうちにコールド・ドロイングを行ふ方法である。

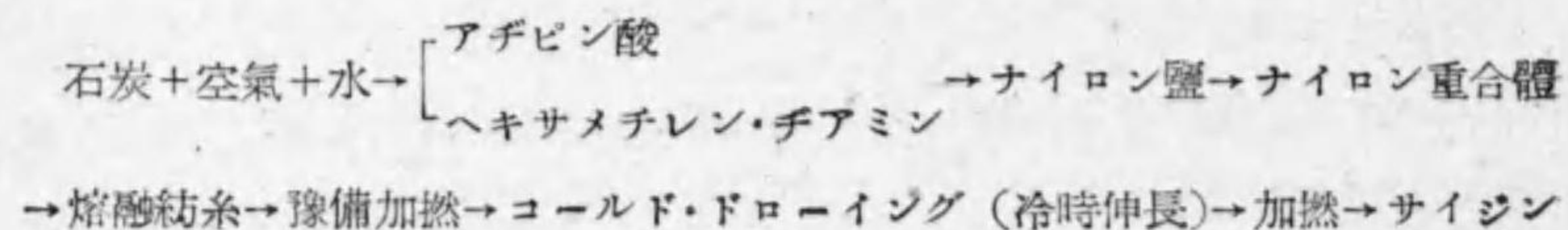
ポリアミド溶液を水或は水酸基を持つ他の非溶剤と共に凝固浴に紡出し繊維が未だぬれている間にコールド・ドロイングを行ふ方法である。又ポリアミドを水を含む凝固浴中に紡出する方法である。

前述の何れの方法により粒子配列の良好なスーパーポリアミドの剛毛を製造する際に繊維にコールド・ドロイングを行ふ前に水等を作用させる方法である。

此際使用するスーパーポリアミドは $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ なる式を持つジアミンと $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}' \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ なる式を持つチカーボン酸或はアミドを生成する誘導體より得たものである。R 及び R' は 2 價の有機炭化水素であつて不飽和の脂肪族は含まない。R は 2 個以上の炭素原子の鎖より成るものである。

使用するポリアミドは $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{NH}_2$ なる式をもつジアミンと $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_y \cdot \text{COOH}$ なる式をもつチカーボン酸及び其のアミドを生成する誘導體から製造する。x は 4 以上、y は 3 以上の數である。此ポリアミド中にはヘキサメチレン・アヂパミド (Hexamethylene adipamide) が含まれている。

上記の如くナイロンはアメリカのデュポン會社が製造している合成繊維其他の製品名であつて、化學組成はポリアミド系に屬するポリヘキサメチレン・アヂパミド (Polyhexamethylene adipamide) である。其製造工程は次の通りで、かくしてナイロン糸が得られる。

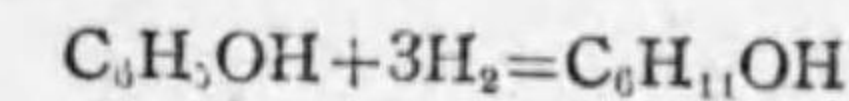


グーコーン捲→選別→製品

原料薬品の製造 石炭から石炭酸¹⁾を造り、之からアヂピン酸を合成し、更にヘキサメチレン・チアミンを誘導する。

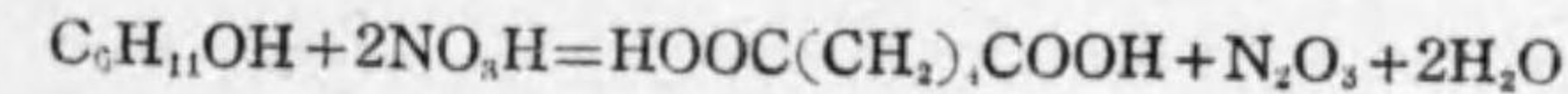
1. 石炭酸よりアヂピン酸の製造²⁾

石炭酸を 140°C に熱して液體となれるものに水素を常壓の下にて吹き込み、混合蒸氣を輕石に附着せるニッケル觸媒上を 185—190°C にて通過させるとシクロヘキサノール (Cyclohexanol, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$) が生成される、此生成物を苛性ソーダ液で洗滌して石炭酸を除き蒸溜する。石炭酸 10 kg と約 0.5 kg の水素とより 9 kg のシクロヘキサノール (沸點 160°C) が 75% の收率で得られる。そのときの反應式は



である。

かくして得たシクロヘキサノールよりアヂピン酸を造るには比重 1.37 の 60% 硝酸 36 kg を 55—60°C に加熱して、シクロヘキサノールを少量宛加えると N_2O_5 を發生して反應する。そのときの反應式は次の通りである。



氷で冷却するとアヂピン酸 (融點 150°C) が結晶して來る。之を濾過して、液を減壓下で濃縮すると琥珀酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$)、グルタル酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) を副生する。シクロヘキサノール 9 kg よりアヂピン酸 9.2 kg が得られアヂピン酸の收率は 70% である。硝酸酸化を連続的に行えば 95% の收率が得られる。

2) アヂピン酸よりヘキサメチレン・チアミンの製造³⁾

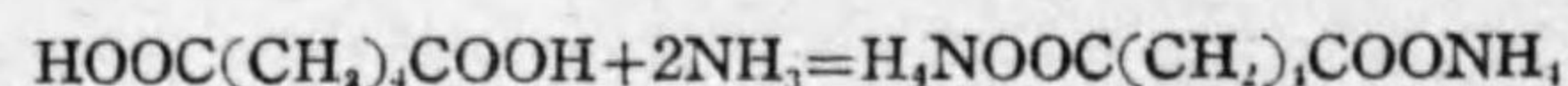
6 kg のアヂピン酸を 340°C に加熱したシリカゲル上にてアンモニア・ガス

1) W. Rohrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik, u. Technik der macromolekularen Stoff, 1939, 194

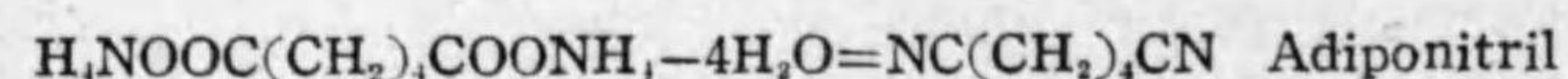
2) アメリカ特許 1960, 211; 2,005,183

3) アメリカ特許 2,121,551; 2,132,849; 2,144,340; 2,200,734; イギリス特許 494,236

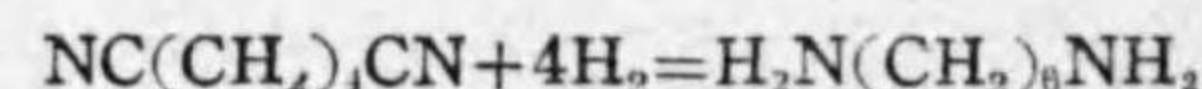
0.7 kg と反応させると先づアンモニウム鹽を生成する。これが脱水されてアチポニトリルを生成して2層に分れる。上層を減壓蒸溜する。副生物のシクロペンタノン (Cyclopentanone, 沸點 128~130°C) 0.03 kg が先に蒸溜して、次にアチポニトリル (Adiponitril, 沸點 147—148°C/10 mm) が溜出する。アチポニトリルは 3.5 kg 得られ、收率は 78% である。此の場合の反應式は次の通りである。



Adiponic acid ammonium salt



アチポニトリル¹⁾ 3.5 kg にメタノール 0.1 l, 液體アンモニア 4 kg を加え、ニッケル觸媒の存在で 90—100°C に於てオートクレーブ中で 100~200 kg/mm² の水素氣壓下で還元する。反應生成物を蒸溜してメタノール, アンモニアを除去して減壓蒸溜によりヘキサメチレンジアミン (融點 39°C, 沸點 90—92°C/14 mm) 2.6 kg が得られる。水素は 0.3 kg を要し、ヘキサメチレン・ジアミンの收率は 72% である。ニッケル觸媒の代りにコバルト觸媒を使用すると 3.5 kg のヘキサメチレン・ジアミンが得られ、其收率は 95% である。此の場合の反應式は次の通りである。



ヘキサメチレン・ジアニオンモニウム アチペート (Hexamethylene diammonium adipate) (ナイロン鹽) の製造

ヘキサメチレン・ジアミン 2.6 kg とアチピン酸 3.2 kg とを水に溶解すると中和してヘキサメチレン・ジアニオンモニウム・アチペート $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+]$ $[-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-]$ 5.8 kg を生成する。之れをナイロン鹽 (Nylon salt) といふ。之れの重合によりポリヘキサメチレン・アチパミド即ちナイロン重合體 4.9 kg が原料の石炭酸の 10 kg より得られる。

1) イギリス特許 490,922; アメリカ特許 2,200,282; 2,166,151

アチパミドより直接にヘキサメチレン・ジアミンを製造する方法,¹⁾ アセチレンとフォルムアルデヒドよりアチポニトリルを製造する方法²⁾ 等がある。後の方法は全收率が 68% で有望である。前法は收率は良好でない。

重合並にコールド・ドロウイングの工程³⁾

ヘキサメチレン・ジアミンと稍過剰のアチピン酸とを化合させてナイロン鹽を造り水に溶解し、タンカーにてナイロン工場に運ぶ。ナイロン鹽溶液は蒸發罐中で濃縮した後、オートクレーブ中で重合させる。ヘキサメチレン・ジアニオンモニウム・アチペート 57.77 ポンド, 醋酸 0.212 ポンド, 水 24.7 ポンドを仕込み 1.5 時間電熱にて加熱して, 219°C, 250 ポンド/平方インチ の壓力に達せしめる。蒸氣を抜きながら 2 時間此の壓力に保ち 270°C に温度を上昇する。次に 270°C に保ちながら徐々に壓力を減じ、常壓にて 30 分間熱する。重合體は酸素を含まない 30 ポンドの窒素壓の下で、オートクレーブの下部の溝から 15 分間で下方の成型輪に押し出す。此のリボン状の重合體は廻轉成型輪上で酸化を防ぐために水で冷却されて 100~105°C に保ち噴氣乾燥機にて表面の水分を去り 70~100°C に於て小片に切斷せられ、混合機を通して直ちに熔融紡糸に用ふるか、或は密閉器中に貯藏する。此際水分は 0.4% で、必要に応じて仕込み中に艶消剤の酸化チタニウム, 酸化防止剤であるシリンジン酸 (Syringic acid), 熔融温度低下剤のジフェニールプロパン (Diphenylpropane) 又はオルソヒドロオキシジフェニール (o-Hydroxydiphenyl), 柔軟剤等を加える。

2. 熔融及び紡糸 重合體を一定の形狀に切斷して置くと熔融を容易にする。重合體の分解によりガスが発生すると糸の織度 (デニール) が不均一になる。熔融紡糸の温度では重合が更に進んで粘度を上昇する。之等のことは熔融の際注意を要することである。温度, 壓力, 壓出量, 引伸割合等を注意して調

1) アメリカ特許 2,223,304

2) アメリカ特許 2,222,302

3) Textile Manufacture, 1941, 67, 8 月號

節して、連続した均一の熔融、均一の壓出量、均一の引伸しによつて、染色性、デニール其他均一の品質の製品が得られる。

碎片に切断せられた重合體はホッパーを通り熔融器に入る。此熔融器の中には不銹鋼、モネルメタル又はイリチウム管から出来た加熱格子がある、その目は碎片重合體より少しく小さくしておく。従つて未熔融のもの粘着せる半熔融のものは落下しない。重合體の必要な最少量が熔融状態にある様な工夫が施されている。熔融重合體が一定量以上になると其電氣傳導度が増加するので、量の調節を行い熔融重合體が15分間~1時間に限定する。餘熱は重合體の熔融を助けて、残存の水分を追出すか、熔融點以下に保つ様にする。この目的を達する様に工夫した装置を使用するを便利とする。其装置は加熱格子上の碎片重合體が熔融するとその下部の漏斗を満して格子上に上昇して未熔融の碎片を浮かす。熔融物は熱傳導度が小さいから熔融物の上部の碎片は熔融しない。熔融物がポンプ、濾過器、紡糸孔等によつて押し出され、碎片が加熱格子に達すると再び熔融が始まる。此方法によると碎片供給用ホッパーを用いずに最少の一定量の熔融物を保持する。ポンプは人絹用ギヤポンプを使用する。一例は格子の直径¹⁾6インチ、碎片重合體の占める容積は20%で上部は常に閉ち窒素を導入し熔融の際發生するガスを伴つて放出する。此時栓の調節によつて10ポンド/平方インチの壓力に保つ。碎片の重合體は上部を開き窒素氣流中で補充する。

窒素氣流中で285°Cに熔融した(熔融粘度300ポイズ)重合體はキャンドルフィルターを出で、下方の長さ約10インチの冷却筒に入る。流線狀の空氣によつて冷却せられ、仕上液供給ローラーを経て、第一送りローラー更に第二送りローラーを通り1分間3500フィートの速度のポビンに捲取る。ポンプは153デニールの糸を紡糸する様に調節する。加壓蒸氣の代りに湿度90%、150°Fの空氣を以てすることも出来る。此處理法は湿度の増加によつてナイロンが伸びることを防ぐ固定法である。此の處理によつて紡糸室中の湿度の調

1) イギリス特許 533, 307

節を省き得る。紡糸口を出たナイロンは400%以上伸長して凝固させる。此場合に渦巻空氣流のために起る不均一なる伸長を防ぐために流線狀の空氣を供給する冷却筒を通す。かくすることによつて9cmの長さに於けるデニール偏差を1%以下にすることが出来る。かくの如き注意をして始めて強伸度、均一のデニール、染色を有する製品が得られる。

ナイロン紡糸法として熔融法が主として行はれるが、¹⁾ナイロンを蟻酸に溶解する乾式紡糸を行ふことも出来る。又蟻酸或は石炭酸86%、水11%混合液に溶解して、4%苛性ソーダ液又は3%硫化ソーダ液を紡糸浴として濕式紡糸を行ふことも出来る。

コールド・ドロ잉

ポビンに捲取つたものを豫備加熱を行い、次にコールド・ドロ잉して、加熱、サイジング等の工程を経て、コーンに巻き製品とする。

ナイロンの加工處理法

- (1) サイジング: ポリヴィニールアルコールと硼酸水との混合液がサイジングに適するといふ。編物には5%のオイルサイジングを行ふ。
- (2) 染色: ナイロンは酸化性染料、醋酸纖維素用染料にて染色される。又アンスラキノン系バット染料であるカレドン染料を使用することが出来る。
- (3) フォルマリン處理: ポリアミドをフォルマリンで處理すると固定作用を強化する²⁾。
- (4) 防水加工³⁾: ステアラミドメチレンピリヂニウム・クロライド (Stearamid-methylene piridinium chlorid) 又はステアロメチレンピリヂニウム・クロライド (Stearo-methylene-pyridinium chlorid) の2%溶液で處理して、過剰の液を去り150°C以上で30分間加熱すると製品に防水性と柔軟性とを與える。

1) アメリカ特許 2,130,947; 2,130,498

2) アメリカ特許 2,177,637

3) アメリカ特許 2,216,406

(5) アルカリ処理¹⁾: 加熱又は日光によつて変色するのを避けるためにポリアミドを 0.01~5% の苛性ソーダ液にて処理する。

(6) 羊毛化²⁾: 歯車によつてナイロン糸に捲縮を與えて固定する方法と、冷時伸長後非溶媒中にて加熱して自發的に捲縮を與える方法とがある。又 600 デニール、30 フィラメントのナイロン糸を 313% コールド・ドロ잉を行い、4.7 インチのステーブル・ファイバーに切断してカードにかけた後、小俵につめて 25 ポンド/平方インチの蒸気で 5 分間処理する。此のステーブル・ファイバーを乾燥後再びカードにかけると羊毛様の永久捲縮を與える。又³⁾ コールド・ドロ잉を行はなないナイロン糸を加熱して數糸を合せて、コールド・ドロ잉を行い更に加熱して固定した後、解いて得た糸を先に加えた熱と反對の熱を施すと羊毛様の捲縮を有する糸が得られる。

ナイロン糸の性質 ナイロン糸⁴⁾ の物理的性質としてデュポン社の發表した數字は次の通りである。

A. 力學的性質

1. 強度 風乾時約 5 g/デニール (51 kg/mm²), 濕潤時約 4.4 g/デニール
2. 伸度 風乾時約 20%, 濕潤時約 30%
3. 結節強度 風乾時約 90%
4. 弾性恢復率 (伸張して 100 秒間保持して後 60 秒後の恢復率)

伸長 (%)	2	4	8	16	25
恢復 (%)	100	100	100	91	85
5. 弾性率 1% 伸長に 0.5 g/デニール の力を要す。荷重—伸長曲線に於ては 505 kg/mm² である。

B. 熱學的性質

1. 比熱 0.555 cal./g/°C (20—265°C の平均)

1) アメリカ特許 2,201,741

2) アメリカ特許 2,217,113

3) アメリカ特許 2,197,896

4) Textile Manufacturer, 1939, 65, 22

2. 融解熱 22 cal./g
3. 耐熱性 100°C 蒸氣, 6 日間にて強度殆んど不變
65°C 空氣, 4 ヶ月にて強度約 5% 減少する。
200°C にて酸素なく 3 時間にて強度變らない。
225°C にて酸素なく 3 時間にて強度稍々減少する。
245°C にて酸素なく 3 時間にて強度激減する。

C. 吸濕性

1. 比重 風乾時 1.14
2. 水分 吸水量平均 7.5—8.0%

關係濕度 (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
水分 (%) (對乾燥量)	0.75	1.35	1.95	2.50	3.00	3.70	4.55	5.55	6.70

3. 長さの變化 ぬれると長さ約 3.5% 増加する。

D. 光學的性質

1. 屈折率 1.53~1.57, 高度の二重屈折性を示す。
2. 吸収 0.002 cm の層は 2.5 デニールの 1 本の單糸に相當する。

波長 (Å)	2350	2550	3300	3400	3600
吸収量 (%)	80	10	6	5	0

E. 電氣的性質

1. 容量固抵抗 10¹³ オーム・cm
2. 誘電率 5 @ 1,000 サイクル, 20°C
3. 力率 2—3%, 1,000 サイクル, 20°C
4. 絶縁耐力 1210 ヴォルト/mil.

F. 化學的性質

1. 漂白剤 室溫では過酸化水素と次亜塩素酸ナトリウムの 3% 溶液 2 時間及び 0.2%, 16 時間では強度は影響はないが、繊維は漂白されない。
2. 鹽酸 5% 鹽酸にて煮沸すると繊維を脆化して遂に崩れさせる。
3. 冷媒 フレオン (Freon) Freon 12 (Dichloro-difluoro-methane) で

は8日間室温で強度は變らない。

4. 次の藥品は全く無影響である。醋酸(20%, 25°C), トルオール(111°C), オレイン酸ナトリウム(2%, 25°C), フォルマリン(37%, 25°C)

G. 溶解性

- 25°C に於ける溶剤 フェノール, m-クレゾール, キシノール, 蟻酸
- 25°C に於て 1% 溶解するものクロディール・フェノール, 第2アミル・フェノール, o-アリル・フェノール, グリセロール・モノクロールヒドリン, グリセロール・ジクロールヒドリン, エチレンプロモヒドリン, エチレンクロルヒドリン, 醋酸, 乳酸, チオグリコール酸, 2,3-ジブロム・プロパノール, フェニール・エチルアルコール。

3. 高温に於ける溶剤は數種ある。

ナイロン糸 43.3 デニール, 單糸數 16 本の強伸度は 5.62 g/デニール, 濕潤強度 4.86 g/デニール, 伸度 15.0%, 濕潤伸度 15.2% である。

ナイロン糸と他の纖維との性質を比較すると次の表の通りである。

種類	強度	4%引張つた時の 弾性恢復率(%)	水分吸収 率(%)
ポリアミド糸	20-60 kg/mm ² , 2-7.5 g/デニール	100	3.5
綿	28 kg/mm ² , 2 g/デニール		
絹	35 kg/mm ² , 4 g/デニール	50	11
醋酸人絹		50	
ビスコース絹糸		30	12
羊毛			13

ナイロンと絹との比較は次の通りである¹⁾。

	比重	弾性率 (kg/mm ²)	弾性限界應力 (kg/mm ²) (弾性限界に相當する 伸長をなすに要する應力)
ナイロン	1.14	150-250	5.3-8.8
生糸	1.36	1,000-1,200	19.0-23.0

デフォルデン單纖維伸度測定器を用いて, ナイロンと合成纖維, 蛋白質纖維と

1) 角替利策氏, 纖維工業試験所彙報第7號

の張伸度の比較は次表の通りである¹⁾。

種類	デニール	強度 (g/デニール)	濕潤強度 乾強度 (%)	伸度 (%)	濕潤伸度 (%)
蛋白質纖維チオラン	3.90	0.77	56.7	53.0	62.8
ペー・ツエー纖維	3.85	1.64	106.3	39.2	45.7
ビニオン	1.24	3.15	105.1	46.6	38.9
ナイロン	2.44	6.88	91.1	24.5	24.3

ナイロンの X 線的觀察によると²⁾, 單位胞は單斜晶形であつて, 單位胞内分子量は 8 で, $a=8.87\text{\AA}$, $b(\text{纖維軸})=17.06\text{\AA}$, $c=23.15\text{\AA}$, $\beta=64^{\circ}20'$ である。

又ポリアミド纖維³⁾ に於て, 1 分子の CO 基は隣分子の NH 基に向つており, 此兩者間には水素結合があることによつてポリアミド纖維の強度が大であることが説明せられる。

ナイロンの用途及び價格

ナイロンはアメリカに於て絹の代りに婦人の靴下に多く用いられる。又ナイロン糸或はその短纖維に永久捲縮を與えて羊毛の代用にも出来る。又齒ブラシ, 釣糸, ラケット絨, 外科手術用縫糸, 織物, 着物, びらうど, 編織下着, 包紙, 可塑物, 織物仕上劑としても用いられるがシート, フィルム, バンド, リボン, 棒状としても用途がある。又成型材料, 塗料, 膠着劑及び充填物質としても使用出来る。エナメル用としてナイロンを用ふると強靱である。之れを塗布した銅線が切れてもナイロン被膜は其のまゝ残る。尙, 紙, 革, 金網の被覆にも用いられる。又ナイロン製のグライダー引索がアメリカで用いられている。之れはプリマス索條會社 (Plymouth cordage in co-operation) が陸軍航空隊の協力の下で完成したもので索の中に電話線が巻いてあつて曳航機とグライダーとの間で通信が出来る様に巻いてある。

1) Koch, Z. f. G's. Textil-Indus'rie, 1940, 43, 958.

2) 阪大, 吳教授

3) R. Brill, (E. G. 社), Angewandte Chemie, 1941, 54, 203

1941年6月のナイロン糸の価格は単糸46本、140デニールのコーン巻1ポンドの価格は2.74ドルで、単糸7本、20デニールのボビン巻1ポンドの価格は5.50ドルであつた。

5. アミラン (Amilan)

日本に於けるポリアミド系合成繊維の製法は東洋レーヨン株式会社の星野孝平博士の方法¹⁾がある。

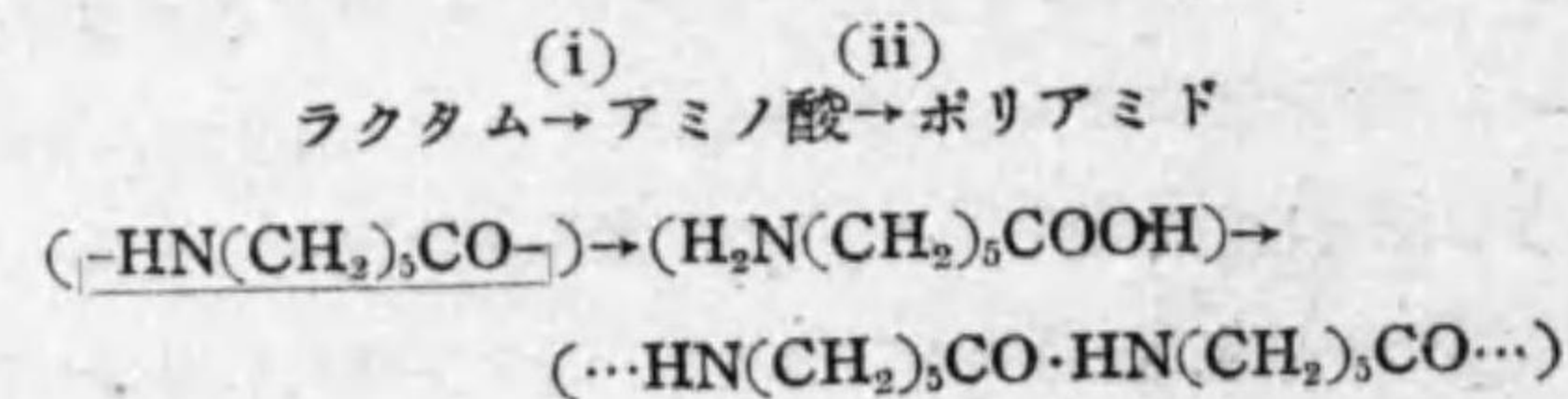
この合成繊維をアミラン (Amilan) と稱せられている。語源はポリアミド (Polyamid) のアミ (Ami) とラテン語の毛 (lana) のラン (lan) とを結びつけたもので、ナイロン (Nylon) とは融点以外の性質は同様ではあるがその化学的構造及び製法は異つている。

アミラシ (Amilan) は次の様な工程を経て製造せられる。

石炭→ベンゾール→石炭酸→シクロヘキサノール→シクロヘキサノン→シクロヘキサノンオキシム→カプロラクタム→アミラン

此特許の着眼点は結局環状アミドから線状ポリアミドを製造する点にある。即ちラクタム例へば ε-カプロラクタム ($[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]$) 1モルに對して無機酸又は飽和有機酸 1/10モル以下を溶かした水を 1/50—10モルを加えて不活性氣體の 5—100気壓下に加熱して後に徐々に壓力を減じ常壓又は減壓の下で加熱を続ける方法で特徴とする點は

(1) 量合機構を



と考へて (i) の反應を酸の水素イオン濃度で促進し、且酸の量を重合體の重合體に悪影響を及ぼさない程度に規定したこと

1) ポリアミド製造法、昭和17年、4、28出願、昭20年11月29日特許

(2) 最初不活性ガスの加壓下に加熱することによりラクタムの氣化を抑えたことでありドイツ I.G. 会社のポール・シュラック¹⁾ (Paul Schlack) 及びデュボン社のウィルラム (Willram)、ハンフォード (E. Hanford)²⁾ の方法との關係は少し微妙であるが無機酸特に鹽酸はピーターソン³⁾ (Peterson) の粘度安定ポリアミドに關する特許にも又シュラック³⁾ 法にも言及されていない。

而してアミランは糸状にあつては無色、塊状にあつては多少の灰色又は鉛色を帯び次の様な性能を備えているとのことである。

性質 耐水性大 比重 1.14 融点 210°C

ブリネル硬度 18.8 耐アルカリ性極めて大

耐酸性 綿の約 100 倍

耐溶媒性 フェノール類、蟻酸及び熱醋酸には溶解するがアルコール、ケトン、炭化水素類その他の溶剤には不溶

耐油性 合成ゴム中一番耐油性の大なる純チオコールよりも優れている

耐紫外線耐日光性 絹と同等以上

耐細菌性耐腐蝕性 極めて大

耐熱性耐寒性 大

電氣的性能 體積固有抵抗 16°C, 濕度 76%, 10^{13} — 10^{14} オーム cm

24 時間浸水後 15°C, 10^{12} オーム cm

表面固有抵抗 12°C, 濕度 78%, 10^{12} オーム cm

透電恆數 3.6 力率 1.49%

絶縁破壊電壓 31 kV/mm 最高使用温度 180°C

染色性 鹽基性、酸性、直接等如何なる染料をも使用し得られ且その

1) ドイツ特許出願 1938, 6, 10, イタリア特許 373,977, アメリカ特許 2,241,321

2) アメリカ特許出願 1939, 2, 9, 特許 1941, 5, 6, 日本昭和 14 年公告第 9854 號

3) アメリカ特許 2,174,527

成績良好

用途 1. 釣糸 東洋合成テグスと稱し其性能は天然テグスや人造テグスを凌ぎ釣糸として使用せられている。次に性能を比較する。

	強力 (kg/mm ²)		伸度		結節強力 (kg/mm ²)		結節伸度 (%)		吸水量 表面積 mg/mm ²
	乾時	湿時	乾時	湿時	乾時	湿時	乾時	湿時	
東洋合成テグス	58.7	54.0	31	49	50.5	44.0	19	17	0.0045
人造テグス	44.0	28.6	20	27	16.2	18.7	5	15	0.0664
天然テグス	53.9	47.5	22	21	35.0	36.4	5	18	0.0122

2. 電線被覆 耐絶縁性, 耐油性, 耐薬品性共に良好で且機械的に強いことを利用してエナメル線, 裸銅線の被覆に使用する, 耐油性の大きなことはゴム被覆の耐油に優秀である。テープ状のものは絶縁材料としての用途がある。

3. 外科手術用縫糸

尙環状アミドから線状ポリアミドを製造する方法には前に記載した星野氏の方法の外に次の様なものがある。

(1) シュラック (Schlack) 法

名稱 成形可能なる高分子のアミノ酸ポリアンヒドリード及び特に鹽基性性質を有するその端位置に於て置換せられたる誘導體の製法

これはカーボキシル基とアミノ基との間に少くとも5原子の炭素鎖を有するモノアミノモノカーボン酸の單量ラクタムを重合が行はれるまで特に適當なるは反應促進物質の存在に於て加熱する方法でこの反應促進劑として次の種類があげられている。

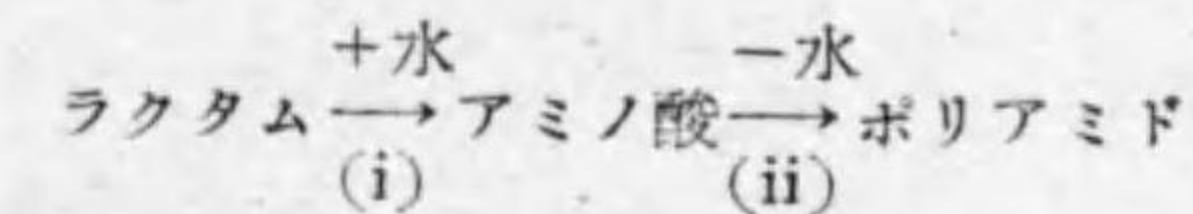
1. 無機化合物 (H₂O, NH₃, HBr, H₂SO₄, NH₄F·HF, LiCl, NH₂OH·HCl, MgCl₂, ZnCl₂, BF₃·2H₂O, AlCl₃ 及び他のフリーデルクラフト反應の觸媒, NH₂Na·LiOH)
2. 有機アルコール及びチオアルコール
3. アミン及びアミン鹽
4. 有機酸及其誘導體

5. 鹽基性鹽に類似の有機化合物 (例へば Potassium Carbazol, Aluminium ethylate)

6. 反應の結果有機酸を生ずる物質 (例へば少量の水と鹽化ベンジル)

促進劑として加える量はラクタムの1/50當量以下なることを要し特と1/10~1/20當量を適當とする。但しフェノール, チオフェノールは過量でもよい。例1によると100gのカプロラクタム (Caprolactum) に対してアミノカプロン酸鹽の添加量を0.75gとすると重合體から紡糸し, 引伸した糸の強度はデニール當り6gで, 1.5gとしても糸は相當の強度を保つが3gとすると紡糸不能である。

1. シュラックはこの重合をヴィニール化合物の重合と同様の加成的重合であると考え, 之が水を放出して進行する縮合的重合と考えていない。そのため



に於て (i) の段階では水が多い方がよいことと, (ii) の最後の段階では反應を充分進行させるためにはその時存在する未重合物や揮發物を除去するに止めず減壓で生成する水分を反應系外に取去る必要のあることを認めていないことで (4) のハンフォード (Hanford) 法が成立する。

2. 反應促進劑の表の無機化合物の中に HBr を入れて, HCl がないこと, Li を入れて Na, K, Ca がない。このために (3) のジョイス及びリッター法 (Joyce and Ritter) が生れる。

3. 反應の最初の段階に於て加熱することにより密閉して加熱するだけよりも沸點が上るから高温度に加熱することが出来る。カプロラクタムを重合する場合には温度を最初から 250~260°C に上昇出来ない。かくするとラクタムの沸點は 255°C 位だから沸騰する傾向大きく還流下でも或は密閉器中でも氣化する傾向だけで, 従つて重合する傾向少く永い時間を要するが, 加熱することにより 280~290°C に温度を上げて短時間に重合可能となる。この差はアミノカプロン酸の場合に特に著しく, この特許によると 35% はラクタム化されて

未重合のまゝに残るといふ（これはカローザ¹⁾の記述と一致する）が加圧すると未重合のものは容易に10%以下になる。

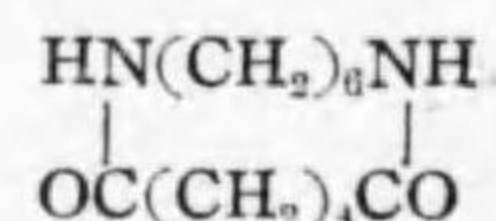
然しカローザ²⁾(Carothers)はε-カプロラクタムは重合しないと稱しているのを正した點で特記すべき重要な特許である。

(2) グリーンワルト (Greenewalt)³⁾ 法

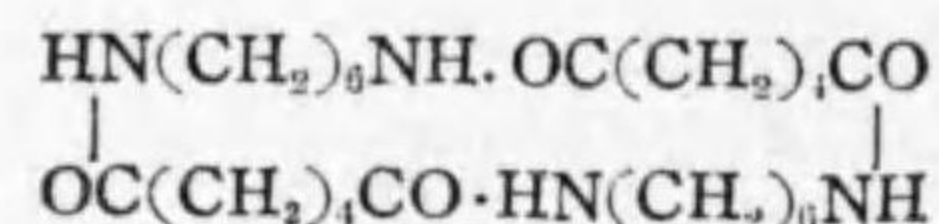
名稱 ポリアミド製造法 (Process for preparing Polyamides)

これは7員環以上のラクタムをその融點以上熱分解温度以下に加熱する方法であつて、(1)のシュラック法と範圍が交錯しているから、これはモノアミノモノカーボン酸のラクタム以外の環状アミドに限定せねばならない、そして實際にはこのラクタムは次の2種に限られる。

I. Neutral cyclic monomeric hexamethylene adipamide (14 annular atoms; M. P. 248°C)



II. Neutral cyclic dimeric hexamethylene adipamide (28 annular atoms; M. P. 237°C)



実施例によると II を 1 mmHg の壓力下に 285°C で 2 時間加熱するとヘキサメチレン・ジアミン・アジペート (Hexamethylene diammonium adipate) から造つたものと同様のものが出来て、固有の粘度 0.48 (原料の粘度 0.08) でこの際水、アルコール等が存在することは有効である。然しこの特許に用いた原料は製造が容易でなく工業的には餘り價値がない。

1) Van Natta, Hill, Carothers, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 455.

2) Carothers, Berchet, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 5290.

3) アメリカ出願 1938, 9, 30, 特許 1941, 5, 6, SP. 2,241,323

(3) ジョイス及リッター¹⁾ (Joyce and Ritter) 法

名稱 環状アミドを線状ポリアミドに変化せしむる改良方法

これはカプロラクタム 1 モルに対してアルカリ又はアルカリ土金属特にナトリウムの 1/50 モル以下 (普通 1/200 モル位) を加え加熱させる方法であり、例 1 によるとラクタム 1 モルにナトリウム 1/225 モルが反応するまで 120~150°C で加熱した後 240°C に 5 mm 減壓に加熱すると固有粘度 0.6 を有するものになる。又水酸化アルカリ及びソーダアミドは無効であるとのことだが、これはシュラック法では有効としている。この方法は重合が遅くて工業的には問題とするに足りない。又この方法はシュラック法から容易に考えつくものである。

(4) ハンフォード²⁾ (Hanford) 法

名稱 環状アミドを線状アミドに変化せしむる改良法

この方法は 6 員環以上の環状アミド 1 モルに付 1/10 モル以上 (特に 1—4 モル) の水と加熱することを特徴とするものでこの方法が最も簡単で且有効である點で優れている。カプロラクタム 1 モルに対して 250°C に加熱するときは水の量が 1/10 モルのときは 8 時間、2 モルのときは 2 時間で高分子ポリアミドが出来る。水は 1/10 モル以下のときは反応に長時間かかるから實用上不便であるが重合に 24 時間かけるとすれば 1/10 以下で充分であるからあえてこの特許を使用する必要はない。

(5) その他の方法³⁾

— 上述の方法は何れも反応促進剤を特に加えているが工業的に製造されるラクタム中に含有される不純物例へば粗ラクタムを工業用クロロフォルムで抽出

1) アメリカ特許出願, 1939, 2, 7 スウェーデン特許出願 1939, 6, 7 スウェーデン特許 99037, 1940, 6, 4, 日本出願等 396 號

2) アメリカ特許出願, 1939, 2, 9, 特許 1641, 5, 6 日本特許昭和 14 年公告第 9854 號

3) 星野孝平氏特許出願法

し、蒸溜する時に混入を避け得られない程度のクロロフォルム不純物を調整して、そのまま利用して重合させることもでき、実際にはラクタムをその倍量の水に溶かしその液の pH が 5—6 と規定すればよいが、5 以下ならば望ましくなく 3 以下なら更に重合度が低い。水をラクタム 1 モルに対しハンフォード法に於ける 1/10 モル以上用いても差支なく、更にこの水はラクタムに加えなくても壓力を加える不活性ガスの中にその量を考慮せずを含ませておいても構はないわけである。

ポリアミド合成繊維の紡糸法¹⁾

ポリアミドの紡糸には一般の人造繊維紡糸の 3 方法が可能でありそのいずれもカローザ²⁾の特許に記載されているが、工業的に実施可能なものは熔融紡糸法だけである。

(1) 濕式紡糸：カローザの方法によるとフェノール 89%、水 11% より成る溶媒にポリヘキサメチレン・アチパミドを 25% 溶解した溶液を口金 (40 孔、孔径 0.004") から 4% 苛性ソーダの凝固浴に出して紡糸速度 24 ft./min. 捲取速度 83 ft./min. で紡糸し、洗滌乾燥後の糸は 0.9 デニール、切斷時 0.518 デニール、切斷時デニールに対する強度 4.9 g/d、伸度 74% である。実際には伸々うまく行かず糸も脆く、寧ろ銅アンモニア式人絹の堅型緊張紡糸で水を使つて行はねばならない。

(2) 乾式紡糸：之はフェノールを溶媒としては沸點が高すぎる、蟻酸溶液とすると可能であるが、これも溶媒がポリアミドを分解することと水を含んだ蟻酸は溶解力が小さいとで不利である。上記特許の例 7 によるとポリヘキサメチレン・アチパミドを 29.2% 含む蟻酸溶液を 7" 角の高さ 6 ft. の 70°C に保つた紡糸筒で紡糸し 80 ft./min. の紡糸速度と 196 ft./min. の捲取速度で捲取る。ポリアミドの 30% 溶液をつくるためには蟻酸の水分 5% 以下なることを要する。この方法も (1) 方法と同じく溶媒回収其他の缺點があり 實施

1) 星野孝平, 東洋レーヨン株式会社彙報 2 號 58

2) アメリカ特許 2130948

不能に近い。

(3) 熔融紡糸：ポリアミドの特性を利用した方法で最も経済的で容易な方法で、実際にも米國ではナイロン¹⁾を、ドイツでは Perlin L を²⁾我國ではアミランをこの方法で紡糸している。現在この装置として公知になつてゐるのは次の^{3) 4)}である。

(1) Niddigger の發明したもので熔融せる有機質の纖維形成用組成物より組成せる均一形状の固體桿の複數個を該桿よりも断面寸度が小なる 1 個の又は 1 個以上の間隔を置きたる孔を通し前記桿の内方突出部分のみを熔融する如く高溫度を有する 1 個又は 1 個以上の帯域に壓入し其の熔融されたる組成物を進み来る前記桿の壓力によりて所要形状の孔を通して壓出することより成る方法である。

(2) Graves の發明で加熱装置を有する室に加熱格子を装置し該室の上部には重合物小片受入装置を設け格子の下部には限定容量の漏斗状の受容器を置き該受容器に押出装置紡糸口を順次連絡し熔融加熱面に於て熔融物質の退去割合と等しき割合にて重合固體小片を給送せしむべくさせる装置である。アメリカでは實際に (2) を實施している⁵⁾。之等の方法は優秀であつて、その中 (1) は試験に少量紡糸するのに適している。

上記 (1), (2) 共にその眼目とする所はポリアミドの熔融している時間を極めて短かくすることにあり、之はポリアミド特にナイロンは熔融しておくとき重合反應が進んだりなどして氣泡を發生する等の不利を避けたものである。アミランを紡糸する場合には融點がナイロンより 40°C 程低く且熔融時の安定性が優れているので熔融状態に保つのもナイロンの融點以下でよく、それで 5—6 時間も熔融させて差支ないため大量熔融しておいてポンプ其他で出量を調整し

1) Chem. Met. Eng. 1946, 3 月號

2) Rayon Textile Monthly, 1946, 2 月號

3) 日本特許 140741 號

4) 同上 143744 號

5) Chem. Met. Eng., 1946, 3 月號

て紡糸することが可能である。東洋レーヨンでは加熱格子なく実施している。今上記の(1)を桿式(Rod melting), (2)をフレーク式(Flake melting)と稱するとテープ式(Tape melting)といふべき方法がI.G.のウォルフェン(Wolfen)工場で行はれた。即ちテープ(4×20 mm)をそれにびつたり適合する矩形の通路を通つて調節可能な速度で熔融部に連続的に供給するもので紡糸速度はフレーク式が750 m/min.に對してこれは600 m/min.でフレーク式と競争するのに不利である。之は(1)の方法が桿をそれよりも断面寸度の小なる孔に溶かして押込むのと異り断面寸法の等しい間隙に押込むので(1)の方法の範囲を逃れていると考られている。その内容は次の通りである。

繊維形成能を有する有機物質より成る無端のテープ又はローブを適當温度に加熱せられたる間隙に連続的に適當なる壓力を以て壓入し、熔融せしめたる液を適當なる紡糸口を通して壓出することにより成る繊維を形成する方法であつて、その目的は熔融せる繊維形成能を有する有機物質より繊維を形成する有用なる改良方法を得るにある。

實施する例を示すとポリヘキサメチレン・アヂパミード(本質粘度1.31, 融點258°C)より成る徑5 mmの無端ローブを壓入、速度毎分2 gの割合にて280°Cの熔融室に壓入し徑0.1 mmの孔を10個有する口金にて紡糸し毎分120 mの周速度を以て回轉するポピンに捲取る。

(2) ϵ -カプロラクタムを重合して得たるポリカブラミード(融點210°C, 本質粘度0.87)より成る幅2 mm長さ10 mmの矩形断面を有するテープを同形の断面をもつ紡糸室の溫度を235°Cとなし徑1 mmの孔1個を有する紡糸口金にて(1)と同様にして捲取速度毎分30 mにてポピンに捲き取り、250%の低温引伸を行へば170 デニール強度、2.8 g/デニール、伸度30%の單糸が得られる。(3) ϵ -カプロラクタム5部、ヘキサメチレン・ヂアンモニウム・アヂベート1部の混合物を加熱して合成せるポリアミド(融點172°C, 本質粘度2.01)より成るローブより(1)と同様にして單糸數10/150 デニールの纖維束が得られる。但し熔融室の溫度210°Cを保つものとする。

要するにアミランの紡糸はこの様な方法でやるか或は或量の熔融物をつくつておいて適當な方法で出量を調節して紡糸口から押出して捲取ることによって充分行はれる。

アミラン製造の中間物として得られる6-アミノ・アミノラクタムは吉田省藏、岸田武直¹⁾兩氏の水稻、馬鈴薯に就ての研究の結果、植物生長ホルモンの作用のあることを認め、根に於けるよりも芽の生長を促進する作用があるとした。

1) 東洋レーヨ 業報, 昭21, 2, 50, 3, 81

第3章 蛋白質と食糧

1. 蛋白質の加水分解

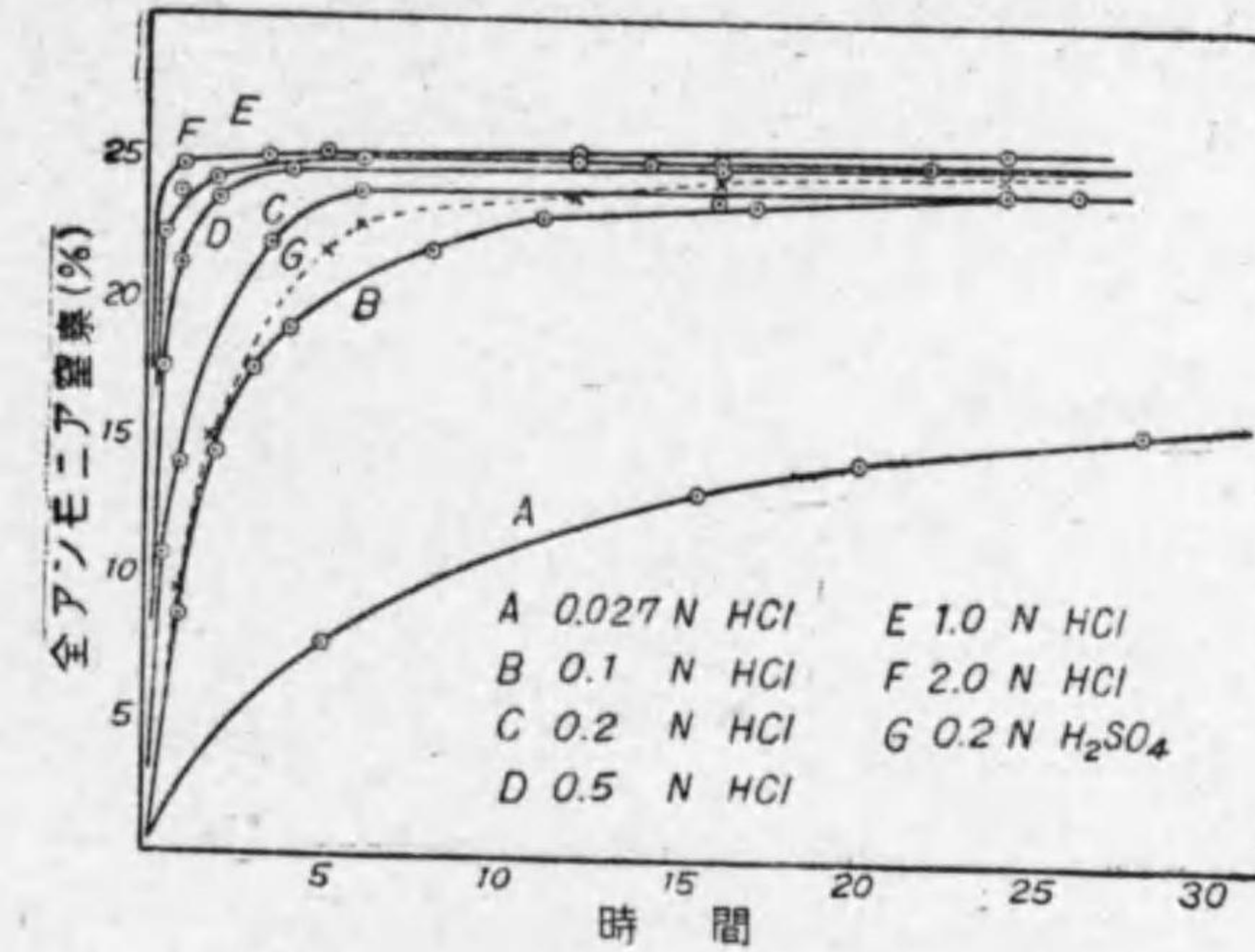
蛋白質は一般に鹽酸、硫酸の如き鏽酸により又醋酸、乳酸、くえん酸、酒石酸、蔞酸の如き有機酸により加壓下に於て、苛性ソーダなどのアルカリ類により、或は又胃液、腸液中の酵素（エンチーム Enzyme）であるペプシン（Pepsin）、トリプシン（Trypsin）、エレブシン（Elepsin）などによつて或は木瓜（パパイヤ）中の蛋白分解酵素であるパpain（Papain）により、又味噌、醤油などの醗酵製品を造るには麴菌中にある蛋白質分解酵素プロテアーゼ（Protease）により蛋白質を加水分解するものである。

蛋白質の加水分解は味噌、醤油などの日常食料品を製造する上に於て、又近頃盛に行はれているアミノ酸醤油の分解には鹽酸を以て大豆蛋白質其他の動物蛋白質を加水分解して化學的に製造する合成醤油の第一の重要な工程である。尚食物中の蛋白質を胃腸などの動物の消化器にて分解して、プロテオース（Proteose）、ペプトン（Peptone）、ポリペプチド（Polypeptide）其他の中間分解物を経てアミノ酸（Amino acid）にまで分解して、之等小分子にまで消化分解せられた成分が腸壁より吸収せられて、血液にて運ばれて、再び之等のアミノ酸からそれぞれの組織に適する蛋白質に合成せられてゆくものである。

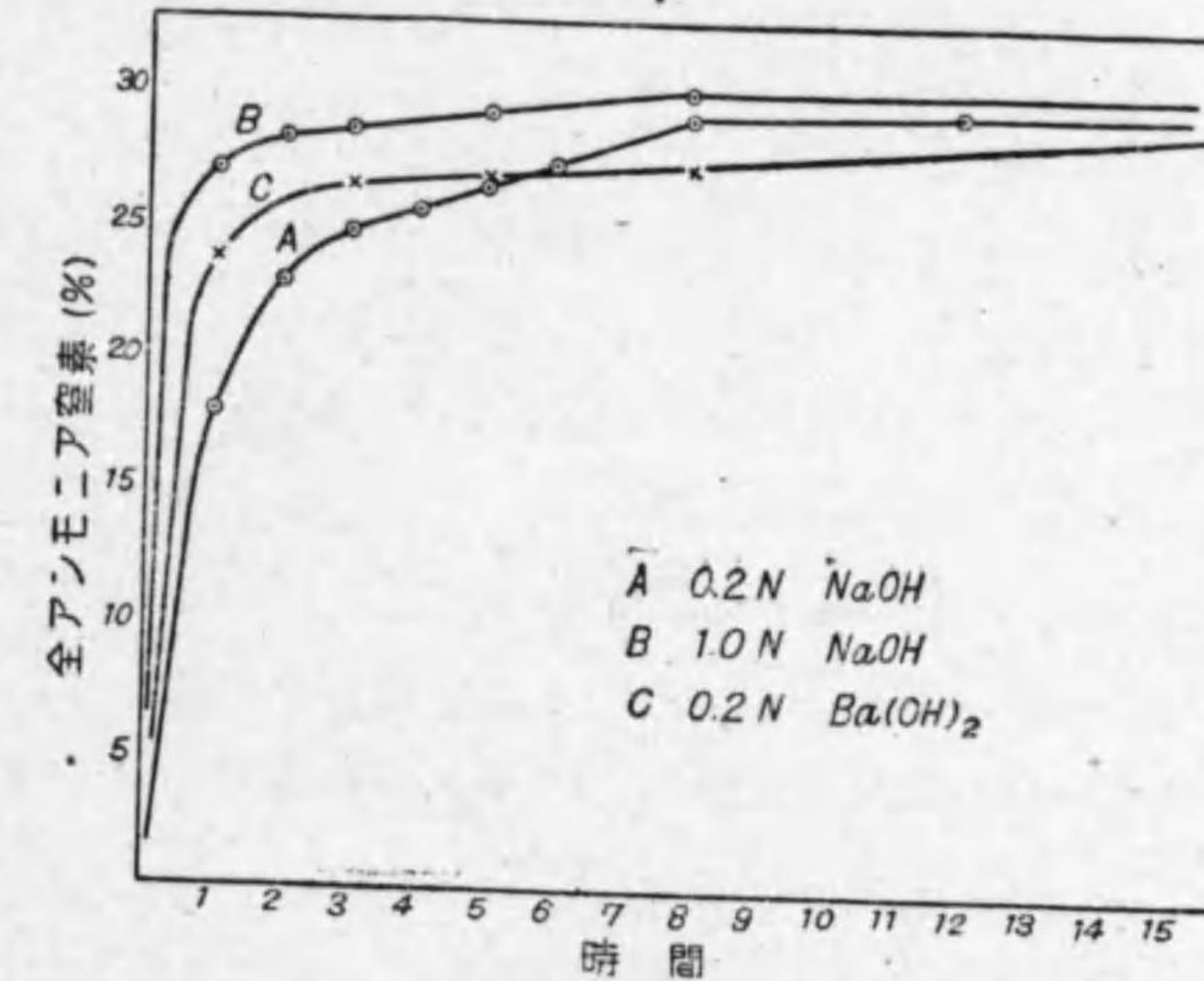
かくの如く蛋白質の加水分解は蛋白質食料品製造上、はたまた體蛋白合成上重要なものであるので蛋白質の加水分解に就いて先づ述べることにする。

小麦蛋白質であるグリアチン¹⁾（Gliadin）の酸或はアルカリによる分解状況は次の圖に示す通りである、第5圖は酸による分解にて、アンモニアの生成状

1) Vicker, Biol. Chem., 1922, 53, 508-510



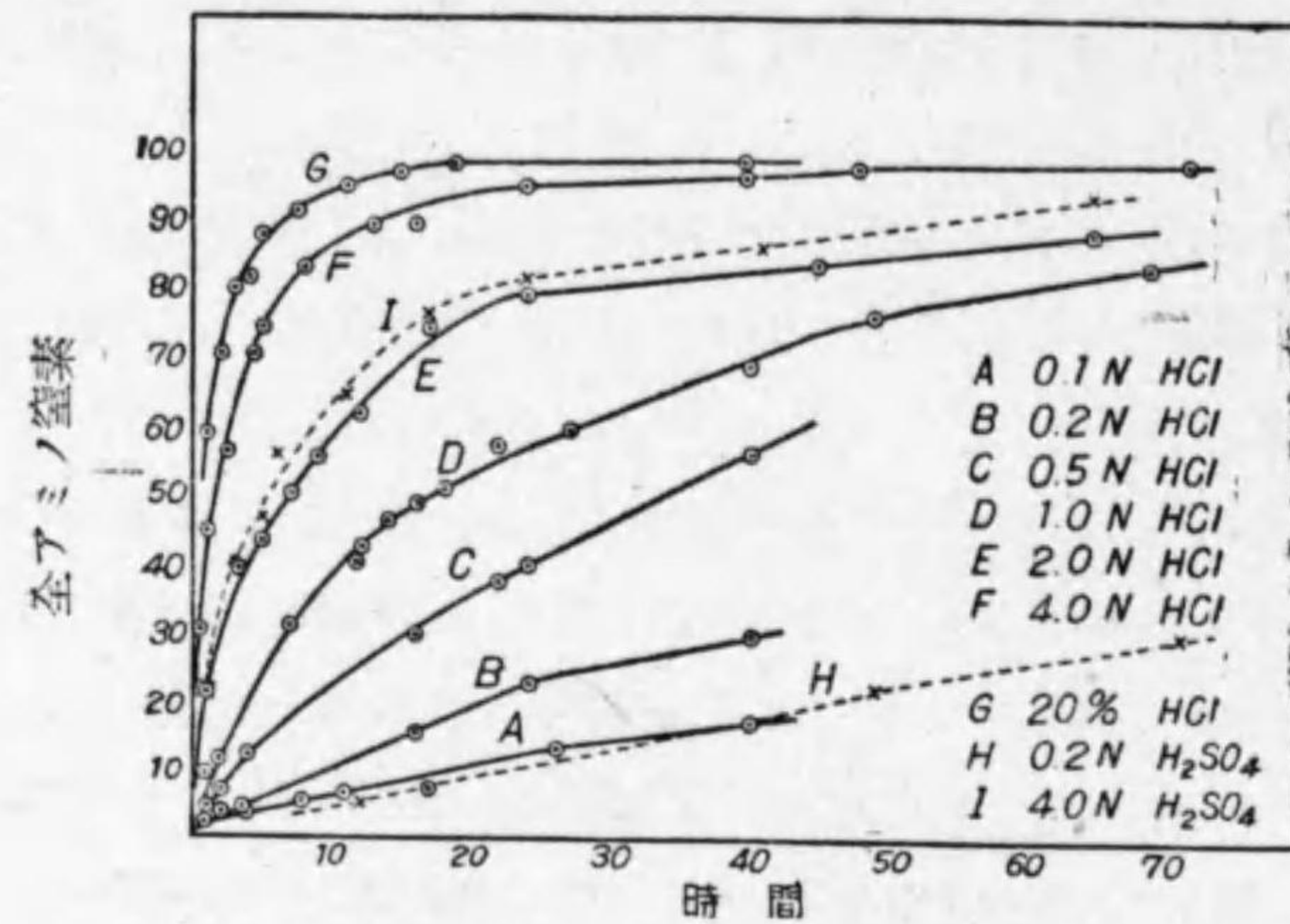
第5圖 蛋白分解によるアンモニアの生成



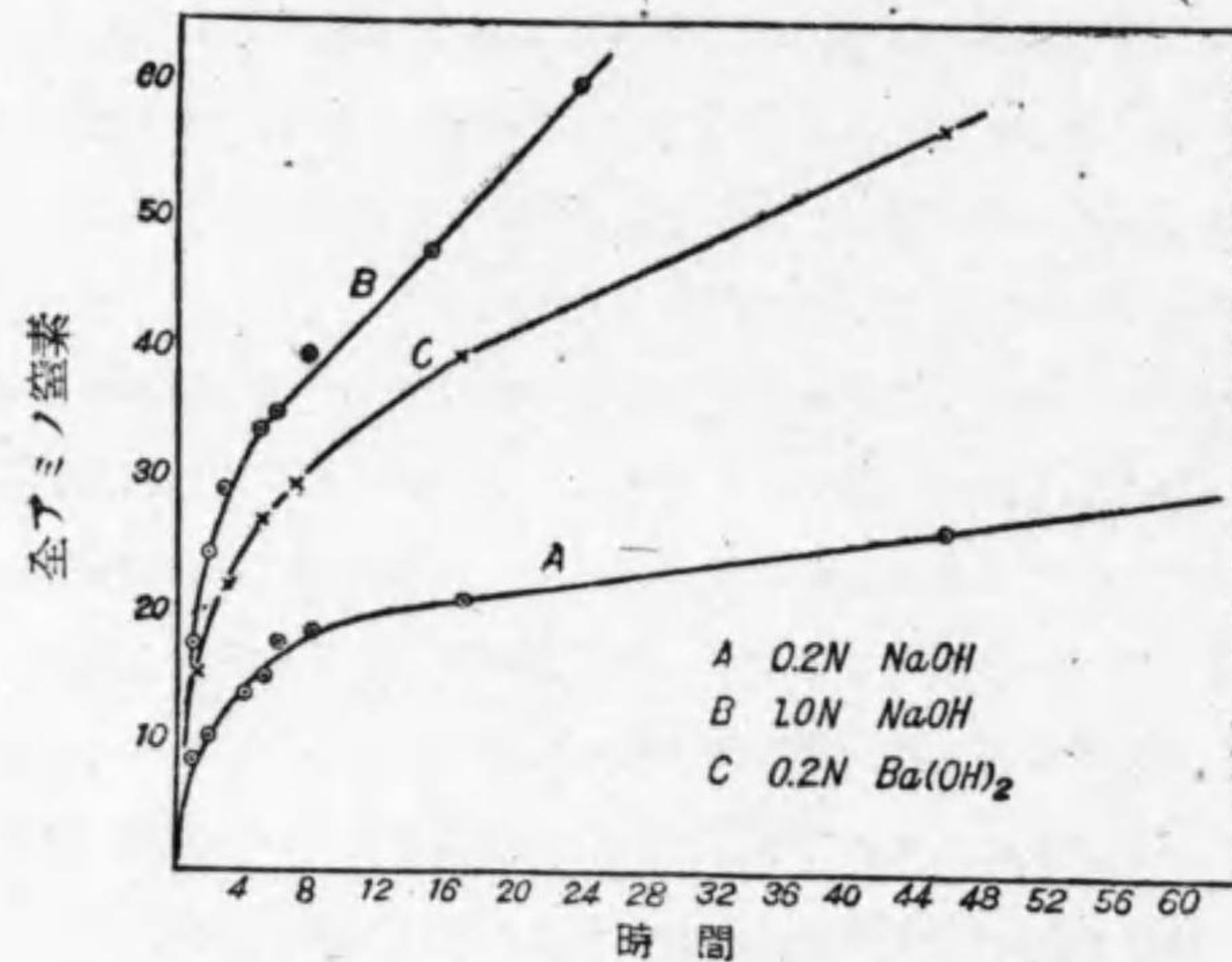
第6圖 蛋白分解によるアンモニアの生成

況、第6圖はアルカリによる分解にてアンモニアの生成状況、第7圖は酸による分解にてアミノ窒素即ちアミノ酸の生成状況、第8圖はアルカリによる分解にてアミノ酸の生成状況を示した。

その結果によると 0.027 N の薄い鹽酸ですらも、24 時間煮沸すると全アミ



第7圖 蛋白分解によるアミノ窒素の生成



第8圖 蛋白分解によるアミノ窒素の生成

ト態窒素（アンモニアを発生する窒素）の半分以上を生成する。かくの如き薄い酸による加水分解中に於てはアミド態窒素がアンモニアに変化するに従つて液の水素イオン濃度は減少するものである。遊離してくるカーボン酸による酸性度は等量の鹽酸の酸性度よりは小であることは明である。酸の濃度が高いと

アンモニアのすべてを発生する。その發生の速さは酸の濃度に應ずるものである。蛋白質を永い期間加水分解すると少量のアンモニアが得られるのは蛋白質から脱アミンが起るからである。

小麦蛋白質を 0.5 N の鹽酸で 40 時間煮沸する場合は全窒素中 25.0% がアンモニア態窒素となり、20% 鹽酸で 40 時間煮沸すると 25.6% がアンモニア態窒素となる。

グリアチンを 0.2 N の苛性ソーダで煮沸すると異つた 3 階程を經過する。即ちアミド基 ($\text{CO}\cdot\text{NH}_2$) が急に分解を受け 2 時間以内に實際上完了する。そしてアンモニアは徐々に發生し、數時間の間は全く均一に發生する。之れは明かにアルギニンの分解が代表的のものである。最後にアンモニアの痕跡が生成する點に達する。この時期にはおそらく他の第2段の分解が起ることを示すのである。この3つの反應は最初から同時に行はれるのであるが各の速さが異なるために代る代る曲線に表はれてくるのである。興味のあることは 0.2 N の水酸化バリウムで分解するときには 0.2 N の苛性ソーダで加水分解するときよりも遙かに速かにアミノ窒素の加水分解に影響を及ぼすものである。しかし第2次的の分解はそうすぐには起らないのである。

グリアチンのペプチド結合が任意の濃さの酸によつて加水分解する速さと酵素による分解速度とを比較對照すると著しい異いがある。規定濃度或はそれ以上の強度にて分解すると其速度は豫めペプシンにて處理した蛋白質をエレブシン、或はトリブシンを作用させた場合の分解速度よりも大きい。更に之より強い酸度で加水分解すると其分解速度は極めて速かである、しかしペプチド結合の凡そ 3/4 が分解したときは分解速度は急に緩慢となる。而して 20% の鹽酸で分解する場合を除いては完全に分解するには更に引續いて煮沸する必要がある。20% の鹽酸で分解する場合には實際上 12~24 時間以内に加水分解は完了する。

グリアチンのペプチド結合がアルカリによつて分解する初期の速さは當量濃度の酸による分解よりもずつと速い、然し其後は大體同じ様である。水酸化バ

リウムは同當量の濃度の苛性ソーダよりも遙かに速かにペプチド結合を分解する。

代用醬油であるアミノ酸醬油を造る原料として米糠、ふすま、脱油大豆、醬油の壓搾残渣其他蛋白質資源が使用されているがその中で大豆蛋白質に關係するものが最も味がよいよつて大豆蛋白質の加水分解状況につき行つた研究につき記述して參考としたい。

脱油大豆中の大豆蛋白質の鹽酸 38.5% 溶液により 100°C に於て分解状況は次の如くである。蛋白質を 1—2N の苛性アルカリに溶解し、之れに 1% の硫酸銅溶液 1—2 滴を加えとる赤紫色乃至青紫色を呈する、尿素を加熱するとビュレット (Biuret, NH₂·CO·NH·CO·NH₂) が生ずるが、此ビュレットが同様の呈色反應を與えるので此反應をビュレット反應と稱している。トリペプチド (Tripeptide) はビュレット反應を呈するがチペプチド (Dipeptide) は此反應を與えない。此反應はアミノ酸同志が結合している結合の個所即ち原子團 -CO·NH- なるペプチド結合の存在を示すものである。

反應開始後 30 分で既にアンモニア態窒素は全窒素に對して 9.48% に達し其後も各時間に於て略一定の量を生成し平均すると 9.48% に相當する。即ち 30 分にして既にアンモニアを生成する。尙反應時間 30 分で既に蛋白質特有のビュレット反應のヴァイオレット呈色反應を認めない、其後の各時間に於ても同様に呈色反應を認めない。

反應時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12	平均
生成せるアンモニア態窒素の全窒素に對する量 (%)	0.96	9.48	9.40	8.59	9.60	10.07	9.45	9.53	9.55	9.45

分解により生成するアミノ酸窒素の量はヴァンスライク氏アミノ酸窒素定量法により測定したるに反應開始後 30 分で生成せるアミノ酸窒素は全窒素に對して約 18% であるが時間の経過するに従つて漸次其量を増加し 4 時間にして 60% となり 4 時間以後は増加の割合は徐々にあつて 12 時間で 68% である。

反應時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12
全窒素に對するアミノ酸窒素の量 (%)	2.19	17.72	23.62	41.29	60.52	68.85	62.8	66.97	68.99

次に大豆蛋白質の 40°C に於て鹽酸の 0.4% 溶液に依る分解状況は次の通りである。

反應時間 (時)	0	0.5	1	2	4	8	10	18	22	26	48	平均
全窒素に對するアンモニア態窒素の量 (%)	0.97	0.95	0.95	1.01	0.90	0.83	0.92	1.09	0.93	1.03	1.08	0.98

40°C の如き低い温度で鹽酸の 0.4% 溶液で分解するときには 0.5—48 時間に於て平均 0.98% で全く分解しないときの 0.97% と大體一致する。又ビュレット反應は 48 時間迄認められる。

又アミノ酸窒素の生成量は少量であつて反應時間の経過に従つて其量は極く除々に増加し反應開始後 22 時間以後 48 時間までは其量は略一定し約 4.3% である。

反應時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	14	18	22	26	38	48
全窒素に對しアミノ酸窒素の生成量 (%)	1.17	1.70	1.67	1.86	2.33	2.11	2.46	3.09	3.41	3.59	4.31	4.66	4.38	4.30

次に大豆蛋白質を 40°C に於て鹽酸の 19.98% により分解するときの状況は次の通りである。

反應時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	14	18	22	26	38	48	³⁸⁻⁴⁸ 平均
全窒素に對するアンモニア態窒素の量 (%)	0.97	1.66	2.26	4.40	5.37	6.72	7.44	7.53	8.49	8.91	8.69	8.80	9.47	9.33	9.40

生成するアンモニアの量は分解時間の増加するに従ひ次第に増加し反應時間 18 時間以後は増加の割合緩慢であつて 38—48 時間反應させると略一定の量を示し平均全窒素に對して 9.4% である。ビュレット反應は 10 時間までは呈色を認めるが、14—22 時間は僅かに呈するが 26 時間は殆んど之れを認めない。38—48 時間では之を認めない。

アミノ酸窒素の量は反応時間の増加と共に其量を増加し、48 時間で 9.6% にすぎない。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	14	18	22	26	38	48
全窒素に対し生成せるアミノ酸窒素の量 (%)	1.17	1.90	2.01	2.46	3.60	5.11	5.27	5.30	5.59	6.37	6.54	7.51	7.95	9.66

大豆蛋白質を 100°C に於て鹽酸の 19.98% 溶液により分解して生成するアンモニア態窒素の量は分解時間 0.5—12 時間まで大體一定であつて平均 10.5% で、ビュレット反応は 30 分で呈色を認めない。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12	平均
全窒素に対するアンモニア態窒素の生成量 (%)	0.97	10.34	9.98	10.72	10.17	10.61	10.74	11.16	10.25	10.49

アミノ酸窒素の生成量は時間の増加するに従ひ増加し、12 時間分解するときは全窒素に対して約 62% である。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12
全窒素に対するアミノ酸窒素の生成量 (%)	2.19	16.05	30.05	41.77	53.19	54.20	54.21	60.29	62.40

アミノ酸窒素の生成量は時間の増加するに従ひ増加し、12 時間分解するときは約 62% である。

アミノ酸醬油製造の場合には鹽酸により蛋白質を分解して炭酸ソーダ或は苛性ソーダにて中和すると自然に食鹽が生成して鹽からい味を液に與えて好都合であり實際の場合に多く使用せられている、而して大豆蛋白質を硫酸にて分解するときには鹽酸による場合と如何なる相違があるかを比較するために硫酸による分解状況を述べる。

硫酸による脱油大豆の分解生成物は鹽酸分解生成物より粘稠で濾過幾分困難である、又糖蜜類似の特殊の香を有する。

ビュレット反応は 30 分にては認めるが 1 時間では僅かに之を認め、2 時間以後は認めない、アンモニアの生成量は略一定であつて 2~12 時間分解する

とアンモニア態窒素の生成量は全窒素に対して平均 9.2% である。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12	2-12 平均
全窒素に対するアンモニア態窒素の生成量 (%)	0.97	7.80	8.17	8.64	9.27	9.12	9.48	9.55	9.19	9.21

アミノ酸窒素の生成する量は時間の経過とともに次第に増加し、12 時間分解を行ふときは全窒素に対して 52% である。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12
全窒素に対するアミノ酸窒素の生成量 (%)	2.19	10.60	12.47	22.87	35.23	40.23	45.62	51.99	52.02

大豆蛋白質の鹽酸、硫酸などの酸による分解状況は以上述べた通りであるが、大豆蛋白質を苛性ソーダで分解するときは酸による分解と如何なる相違があるかに就いて述べる。

ビュレット反応は 30 分では呈色を認め、1 時間では僅かに認めるが 2 時間以後は之を認めない。アンモニア態窒素の生成量は分解時間 2 時間までは増加するが 2 時間以後は略一定で、反応時間 2—12 時間の平均を示すと 16.3% である。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12	2-12 平均
全窒素に対するアンモニア態窒素の生成量 (%)	0.97	11.96	13.72	15.43	15.90	17.13	16.83	16.23	16.23	16.29

アミノ酸窒素の量は反応時間の増加するに従ひ漸次増加し、12 時間分解を行ふときは全窒素に対して約 65.6% である。

反応時間 (時)	0	0.5	1	2	4	6	8	10	12
全窒素に対するアミノ酸窒素の生成量 (%)	2.19	33.09	41.07	48.37	59.51	58.50	61.25	62.22	65.65

大豆蛋白質の常壓下に於ける硫酸による分解作用は同一濃度の鹽酸溶液による分解作用よりも一般に劣ることは上述の通りである。然し硫酸溶液により加壓下に於て分解すると分解作用を促進し分解時間を短縮し硫酸溶液の濃度を低

下し、工業上應用の場合に意義がある。硫酸溶液の濃度は 20.08% から漸次 10.49%, 5.42%, 1.05% と低下してその分解をしらべた結果は次の通りである。

大豆蛋白質を 4.7 気壓下に於て硫酸の 20.08% 溶液により分解するとアンモニアの生成する量は既に 4.7 気壓に達するまでの時間即ち約 1 時間で全窒素に対するアンモニア態窒素の量は 11% に達し尙時間が経過すると共に幾分増加の傾向を示す。4.7 気壓下に於ける分解によるアンモニアの生成量を常壓下に於ける場合と比較すると常壓下に於て硫酸による分解で生成するアンモニアの量は分解時間が増すとも平均約 9.5% で恒數であるが、4.7 気壓下では 4.7 気壓に達するまでに既に 9.5% を越え、尙漸次増加する。即ち常壓下に於けると加壓下に於ける分解によるアンモニアの生成状況及び其生成量に相違がある。

4.7 気壓に達してよりの分解時間 (時)	0	0.5	1	2	3	6
全窒素に対するアンモニア態窒素の量 (%)	10.96	12.17	13.14	12.95	14.27	15.41

アミノ酸窒素の生成量は 4.7 気壓に達するまでの時間約 1 時間で既に全窒素に対する量は 45% に達し其後分解時間の増加するに従ひ 1—2 時間までは漸次増加するが 2 時間以後では其量は漸次減少する。この様に生成するアミノ酸が分解時間が経過するに従ひ減少する原因は蛋白質の分解により生成するアミノ酸が硫酸の 20.08% 溶液により 4.7 気壓下に於て脱水して縮合、重合作用を起すに原因するものであらう。4.7 気壓下に於けるアミノ酸の生成する状況と常壓下に於けるアミノ酸の生成状況とは趣を異にし 4.7 気壓下に於ては 4.7 気壓に達してから 1—2 時間で既に常壓分解に於けるアミノ酸の生成量よりも多量である。即ち加壓下に於て作業を行ふは工業的實施に際し分解時間を短縮する上に効果がある。但し適當なる分解時間があることは注意を要する。

尙チケトピペラヂンを得る目的に於ては別の考慮を拂ひ一旦得られたアミノ酸を加壓下に於て脱水して之を多量に製造することを考ふべきである。

4.7 気壓に達してよりの分解時間 (時)	0	0.5	1	2	3	6
全窒素に対するアミノ酸窒素の生成量 (%)	45.10	64.13	78.76	77.24	71.69	58.73

大豆蛋白質を 2.66 気壓下に於て硫酸の 20.08% 溶液により分解するとアンモニアの生成量は既に 2.66 気壓に達するまでの時間で全窒素に対するアンモニア態窒素の量は約 9% に達し尙時間の増加すると共に幾分増加するが 4.7 気壓下に於ける分解の場合に比較して増加の割合少く 6 時間分解して 11.63% である。

2.66 気壓に達してよりの分解時間 (時)	0	0.5	1	2	3	6
全窒素に対するアンモニア態窒素の生成量 (%)	9.18	8.99	11.09	9.90	10.46	11.63

アミノ酸の生成する量は 2.66 気壓に達するまでの時間で既に全窒素に対するアミノ酸窒素の量は 52% に達し其の後分解時間の増加するに従ひ 1—2 時間までは漸次其量は増加するが 2 時間以後は漸次減少する。これは 4.7 気壓下に於ける分解の場合と同様であるが 4.7 気壓下に於て分解するよりも 2.66 気壓下に於て分解する方がアミノ酸の生成する量幾分多い。

大豆蛋白質を 4.7 気壓下に於て硫酸の 10.49% 溶液により分解するとアンモニアの生成する量は 4.7 気壓に達するまでの時間で全窒素に対するアンモニア態窒素の量 10.4% に達し、尙分解時間が増すと徐々に増加することは 4.7 気壓下に於ける硫酸の 20.08% の場合と同様である。

4.7 気壓に達してよりの分解時間 (時)	0	0.5	1	2	3	6
全窒素に対するアンモニア態窒素の生成量 (%)	10.41	11.61	13.21	15.07	14.98	17.25

アミノ酸窒素の生成する量は 4.7 気壓に達するまでの時間で全窒素に対する量 38.7% に達し其後分解時間の増加するに従ひ、漸次増加し 6 時間分解し

て 53% にいたる。而して 4.7 気圧下に於て硫酸の 10.49% 溶液による分解では 6 時間までは 20.08% 溶液による様なアミノ酸の減少することがない。常圧に於ける硫酸の 19.6% 溶液による分解の場合と比較すると 4.7 気圧下に於ては硫酸の濃度が約その半分即ち 10% 溶液により 6 時間分解すると前者より 1 時間分解して生成するアミノ酸窒素の量と略等しい。

次に大豆蛋白質を 4.7 気圧下に於て硫酸の 5.42% 溶液により分解するとアンモニアの生成する量は 4.7 気圧に達するまでの時間で全窒素に対するアンモニア態窒素の量は 11.7% に達し尙分解時間の増加するに従い徐々に増加する。

4.7 気圧に達してよりの分解時間 (時)	0	0.5	1	2	3	6
全窒素に対するアンモニア態窒素の生成量 (%)	11.7	11.56	13.88	16.24	16.95	20.05

アミノ酸窒素の生成量は 4.7 気圧に達するまでの時間で全窒素に対する量 21% であつて、其後分解時間の増加するに従い徐々に増加し、6 時間分解すると 26% に至る。而して 4.7 気圧下に於て硫酸の 10.49% 溶液による分解で生成するアミノ酸窒素の量と比較すると各分解時間に於て略半分に相當する。

4.7 気圧に達してよりの分解時間 (時)	0	0.5	1	2	3	6
全窒素に対するアミノ酸窒素の生成する量 (%)	20.97	21.52	24.38	23.51	25.20	26.64

大豆蛋白質を 4.7 気圧下に於て硫酸の 1.05% 溶液により分解して生成する種々の形態の窒素及び残留する蛋白質態窒素の量は次の通りである。

4.7 気圧に達してよりの分解時間 (時)	全窒素に対するアンモニア態窒素の量 (%)	全窒素に対するアミノ酸窒素の量 (%)	全窒素に対する中性脂態窒素に於て沈澱する中間生成物中の窒素の量 (%)	全窒素に対する全蛋白質態窒素の量 (%)
0	2.89	3.75	20.13	47.67
0.5	4.77	5.81	21.76	49.64
1	7.87	6.02	23.28	7.75

	2	3	6	9.53	11.93	15.19	7.10	6.82	10.88	14.16	13.96	11.38	3.24	0	0.74
2	9.53	7.10	14.16	3.24											
3	11.93	6.82	13.96	0											
6	15.19	10.88	11.38	0.74											

次に大豆蛋白質を種々の有機酸により加圧下に於て各種の有機酸により加水分解を行ふときの分解状況は次の通りである。

有機酸の種類	醋酸		乳酸	くえん酸		酒石酸	蔞酸
	濃度 (%)	加圧度 (気圧)		濃度 (%)	加圧度 (気圧)		
濃度 (%)	95.5	48.8	50	50	50	50	9
加圧度 (気圧)	4.7	4.7	2.66	4.7	2.66	2.66	2.66
分解時間 (時)	4	4	4	2.5	4	4	4
全窒素に対するアンモニア態窒素 (%)	5.2	12.3	13.2	—	10.2	12.9	11.8
全窒素に対するアミノ酸窒素 (%)	3.1	4.6	6.6	7.5	10.9	20.2	25

分解に用いた醋酸、乳酸、くえん酸、酒石酸、蔞酸の 5 種の有機酸による分解にて生成するアンモニア態窒素の量は酸の濃度、分解壓力、分解時間などにより幾分の差はあるが全窒素に対して 10—13% であつて大體に於て近似の量を示す。

大體の傾向として蔞酸、酒石酸、くえん酸、乳酸、醋酸の順序で大豆蛋白質の分解力漸次弱く、従つて分解により生成するアミノ酸窒素の量は此の順序に次第に減少する。而して此 5 種の有機酸の解離恒数は上の順序で漸次減少する。即ち蛋白質を分解する力は大體の傾向として其酸の解離度の異なる程即ち換言すると水素イオン濃度の異なるほど大である。

又大豆蛋白質を 4.7 気圧下に於て酸性白土と水とにより 4 時間分解するときは生成するアンモニア態窒素の量は全窒素に対して 8.45% であつて、アミノ酸窒素の生成する量は 5.09% である。同様に酸性白土と食鹽と水とにより 4 時間分解を行ふとき生成するアンモニア態窒素の量は全窒素に対して 8.42% であつて、アミノ酸窒素の量は 4.95% で、分解後の液は酸性を呈する。

大豆蛋白質を酸性白土と水と或は水と食鹽との共存にて加圧下に於て分解するときはアンモニアは相當に發生する。即ち酸性白土が水と接して生ずる水素

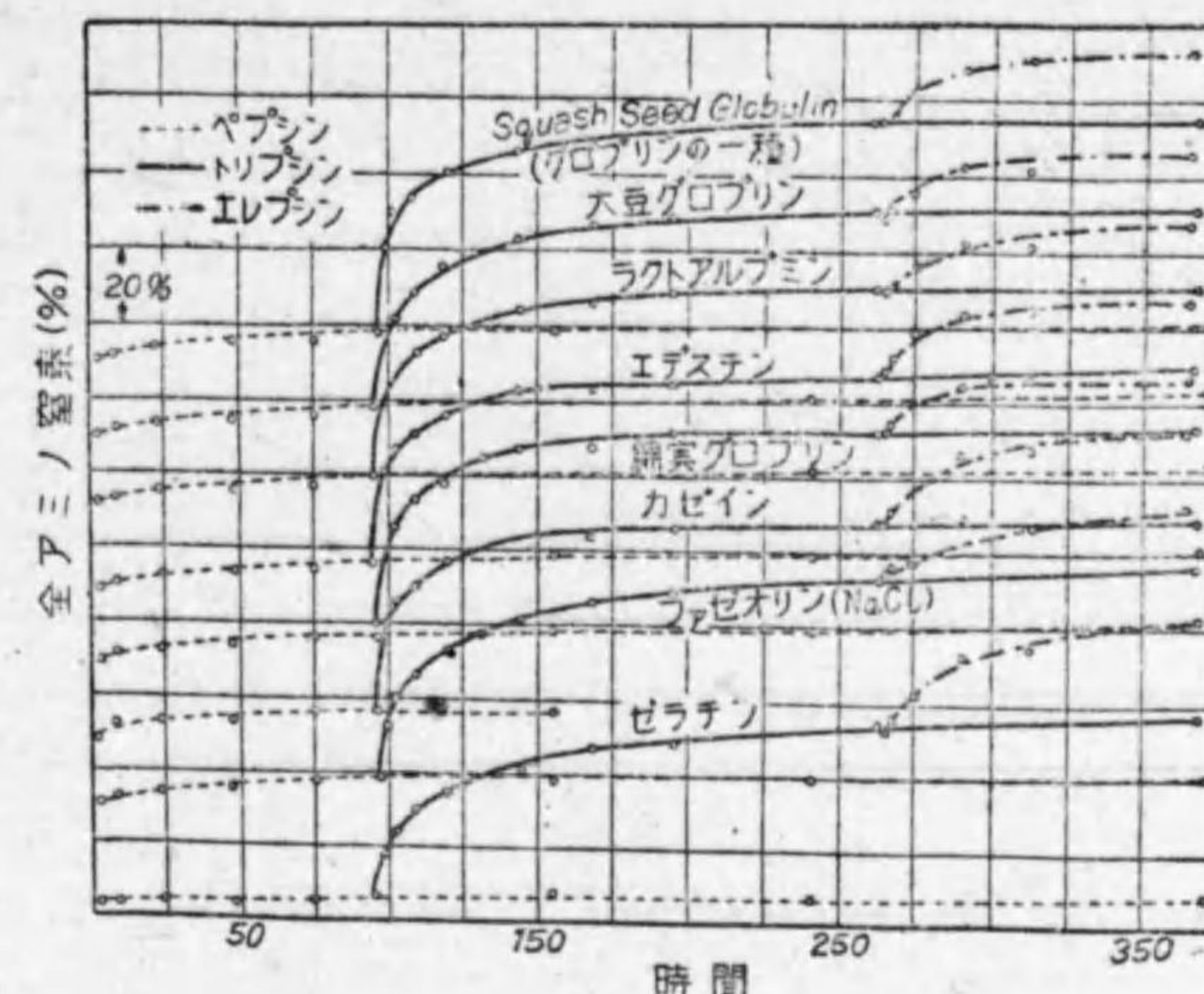
イオン濃度により蛋白質の分解にてアンモニアを発生するには大體足りるが、アミノ酸の生成量は少量である。これは酸性白土と水と或は酸性白土と中性鹽類と水とで生ずる水素イオン濃度では蛋白質を分解してアミノ酸を生成するには充分でない。

薄い苛性ソーダ溶液に可溶性で薄の硫酸で沈澱する大豆蛋白質を 4.7 氣壓下に於て 4 時間及び 100°C に於て 24 時間鹽酸と酸性白土とにより分解する場合と、鹽酸のみで分解する場合とを比較するに鹽酸のみにより分解する場合は鹽酸と酸性白土との共存で分解する場合よりもアミノ酸の生成する量が多い。即ち酸性白土は生成するアミノ酸の一部を吸着するものである。酸性白土の存在する場合は分解物淡黄色でよく脱色せられている。

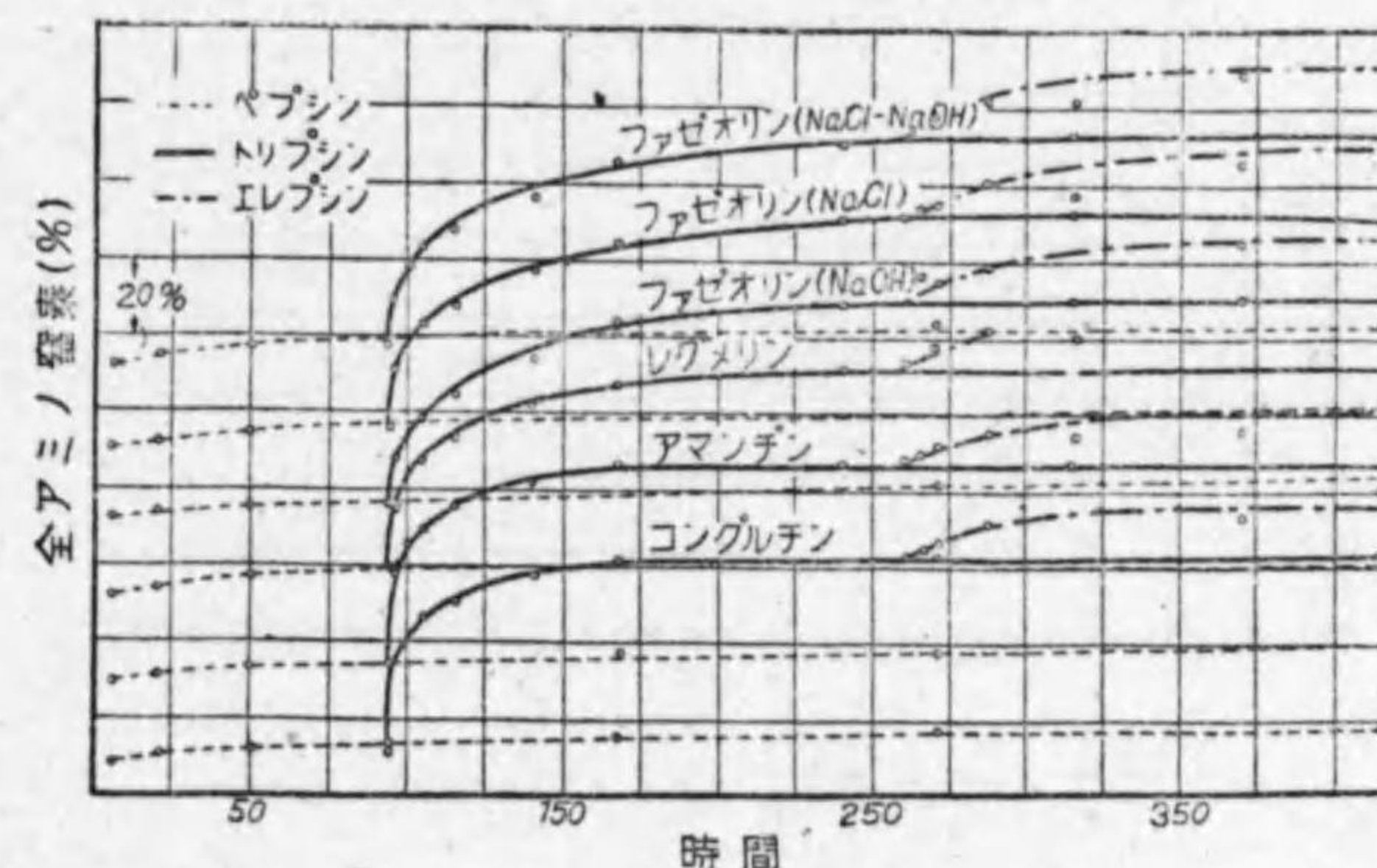
フランケル¹⁾ (Frankel) は棉實、大豆、南瓜などから得られるエデスチン、アマンチン、コングルチン、レグメリン、ファゼオリン、グロブリンなどの蛋白質を順次にペプシン、トリプシン及びエレプシンの作用を受けさせて酵素による植物蛋白質の加水分解の速度をはかっている。又ファゼオリン、コングルチン及びエデスチンを直接にアルカリ性トリプシンで處理し次にエレプシンに作用させ、或は直接に酸性ペプシンで處理し、次でアルカリ性エレプシンに作用させている。その結果は第 9 圖第 10 圖に示す通りで、加水分解の過程は 20% の鹽酸にて 24 時間分解した場合の量に對する夫々の時間に生成するアミノ窒素の量の割合を示している。ペプシンは最初の 3 時間中にペプチド結合の 9~11% を加水分解している。その後の加水分解速度は遅くなり、10 時間にて 15~20% に達し、其後 300 時間で最大に達し、21~24% にすぎない。

トリプシンも同様に最初の 4 時間反應が進むが急に速度が減退して凡そ結合の 60% が分解せられる。豫めペプシンで消化したものに此酵素即ちトリプシンで引續き消化作用を行ふときに限りペプチド結合の凡そ 70% の加水分解を受ける。トリプシンを直接自然のままの蛋白質のアルカリ溶液に作用させると 12 時間以内ではペプチド結合の 30~40% を分解するのである、しかして消化

1) J. Biol. Chem., 4916, 26, 45-57



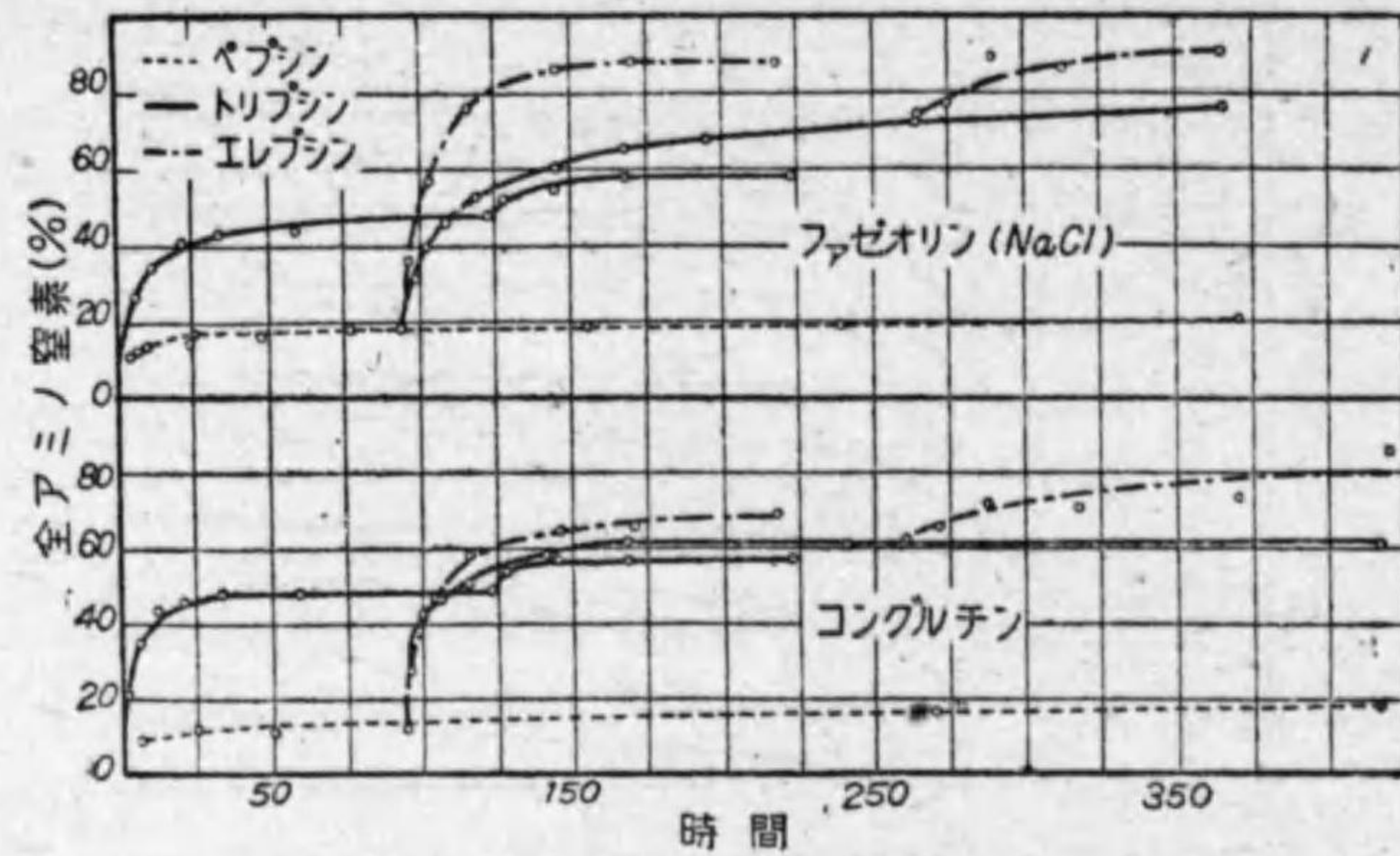
第 9 圖 蛋白分解によるアミノ窒素の生成 (A)



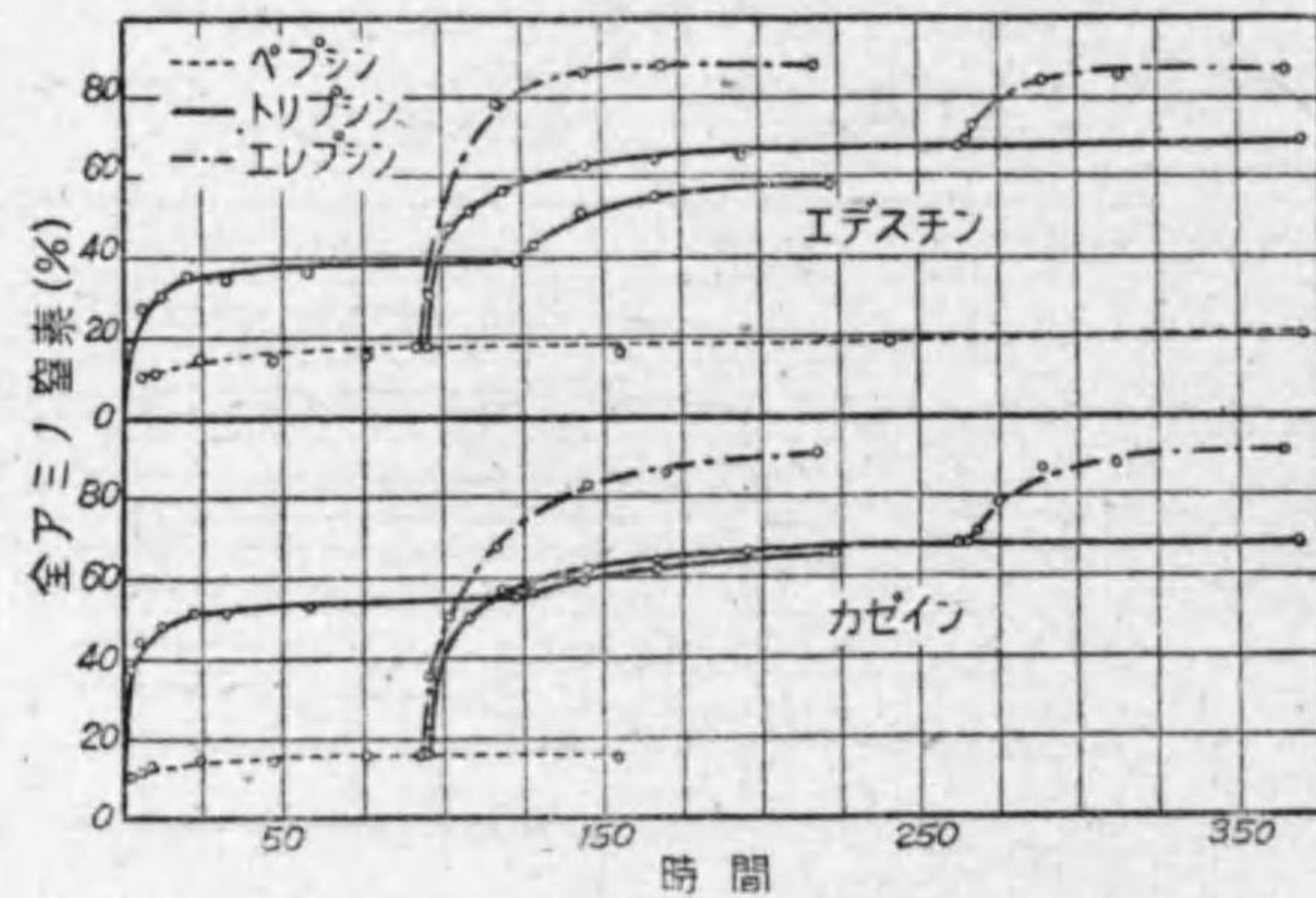
第 10 圖 蛋白分解によるアミノ窒素の生成 (B)

液中へ新鮮な酵素溶液を加えた場合には永い期間中には 50-60% の分解率を示す。

ペプシンとトリプシンとで豫め消化したものはエレプシンを作用させると 85-90% の加水分解を完了する。此の條件の下での加水分解速度は豫めペプシン消化を行つてエレプシン消化をした場合の初期の極めて速い速度に比較し



第11圖 蛋白分解によるアミノ窒素の生成 (C)



第12圖 蛋白分解によるアミノ窒素の生成 (D)

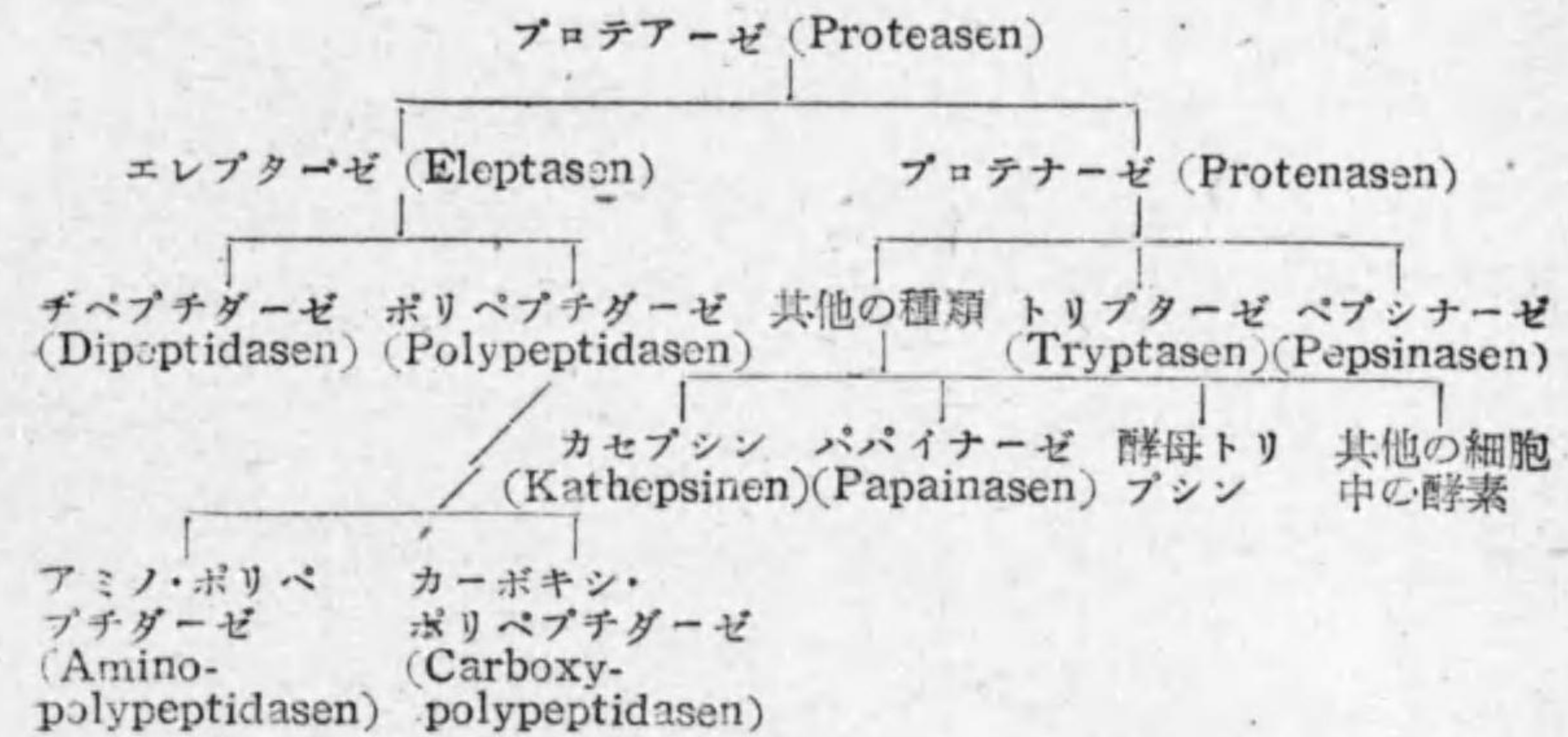
て相対的に甚だ緩慢である。而してペプシン消化をして得られる全加水分解は3つの酵素を順次に作用させて得られる水準と全く同じでないが略ぼ同程度に達する。(第11圖, 第12圖参照)

蛋白質分解酵素

蛋白質が蛋白質分解酵素により分解せられる順序は酸性即ち pH 2 に於て胃液中のペプシン (Pepsin) によりペプトン (Peptone) に分解, 消化し次にア

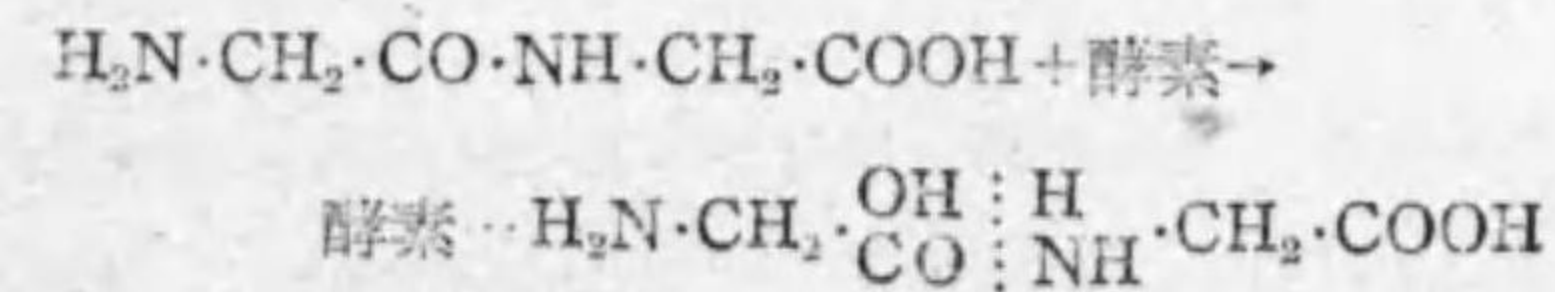
ルカリ性に於て即ち pH 8 に於て腸液中のトリプシン (Trypsin) によりポリペプチド (Polypeptide) に分解し更に腸液中のエレプシン (Elepsin) によりアルカリ性即ち pH 8 に於てアミノ酸 (Amino acid) にまで分解されるのである。トリプシンの中にもチモトリプシン (Chymotrypsin), カーボキシポリペプチダーゼ (Carboxypolypeptidase) などの酵素が存在し, エレプシンの中にもアミノポリペプチダーゼ (Aminopolypeptidase), 及びジペプチダーゼ (Dipeptidase) などがあつて夫々蛋白質を段階的に分解し消化していくのである。

蛋白質分解酵素を總括して記述すると次の表の示す通りである。



カセプシン (Kathepsinen) は動物組織中にある酵素で, 植物組織中にある酵素としてはザーメンプロテアーゼ (Samenproteasen), とパパイナーゼ (Papainasen) とがある。

蛋白分解酵素による蛋白質の分解は最も簡單なるジペプチド (Dipeptide) を例にとつて説明すると次の化學反應式にて示す通り酵素により加水分解が起る



分解後酵素は再び遊離して次の反応を起すのである。

ポリペプチドの場合は更に複雑であり蛋白質の場合は尙更である。

2. アミノ酸の種類

蛋白質を鹽酸、硫酸、苛性アルカリ、酵素などにより加水分解を行ふとプロテオース (Proteose), ペプトン (Peptone), ポリペプチド (Polypeptide), チケトピペラジン (Diketopiperazin) などをへて最後に個々の結晶性のアミノ酸 (Amino acid) となる。天然の蛋白質よりその加水分解により得られたアミノ酸は次に挙げる様な 40 何種である。勿論原料の蛋白質が小麦, 大豆, 糠などの植物性蛋白質と, 魚肉, 獣肉, 鳥肉, 蛹, 羽毛, 毛髪などの動物性蛋白質とではその含有するアミノ酸の種類及び其量は夫々異なるもので, 従つてその加水分解により得られるアミノ酸も夫々異なるのである。

次に見出されたアミノ酸の種類を挙げる。之等アミノ酸を分類すると

I. 鎖状アミノ酸

A. モノアミノ・モノカーボン酸のアミノ酸

(Monoamino-monocarboxylic acid) NH_2 基 1, COOH 基 1

B. モノアミノ・二カーボン酸のアミノ酸

(Monoamino-dicarboxylic acid) NH_2 基 1, COOH 基 2

C. 二アミノ・モノカーボン酸のアミノ酸

(Diamino-monocarboxylic acid) NH_2 基 2, COOH 基 1

D. 硫黄を含んだアミノ酸

II. 鎖状と環状 (ベンゾール環) との混ったアミノ酸

III. 環状アミノ酸 (Hetero-cyclic amino acid) とになる。

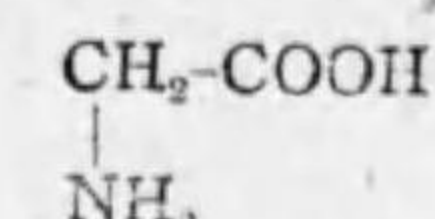
各々につき述べると

I. 鎖状アミノ酸

A. モノアミノ・モノカーボン酸 (Monoamino-monocarboxylic acid)

1. グリシン (Glycine) 或はグリココール (Glycocoll) アミノ酢酸

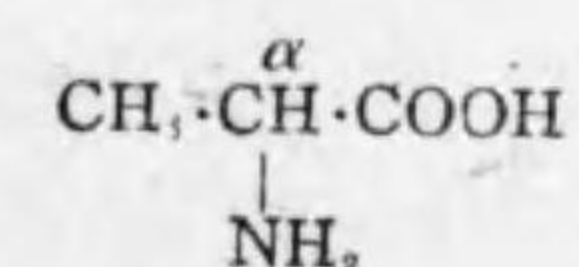
(Amino-acetic acid) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$



融點: 225—230°C 無色柱状の結晶で水には相當よく溶けるがエーテルには不溶性である。蛋白質の加水分解生成物中で最も簡単なもので, 最初に発見せられ, ゼラチンを煮沸して得たもので甘味があるので糖と稱せられた。その他絹フィブロイン, グロブリンなどの中から見出されている。

2. *d*-アラニン (*d*-Alanine) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$

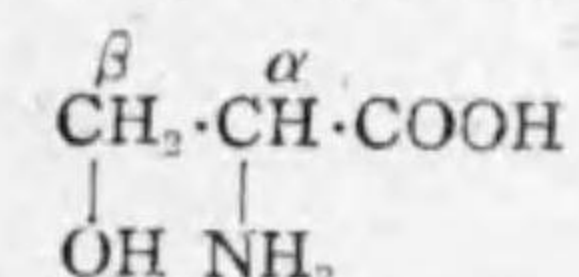
α -アミノ・プロピオン酸 (α -Amino-propionic acid)



融點 297°C, 熔融する際分解する。無色棒状の結晶で, 熱い水には易く溶けるが冷水には難溶であり, アルコールには不溶性である。絹フィブロイン (Fibroin) に最も多く存在し其他玉蜀黍蛋白質のツェイン (Zein), グロブリン (Globulin), 羊毛などにも存在する。

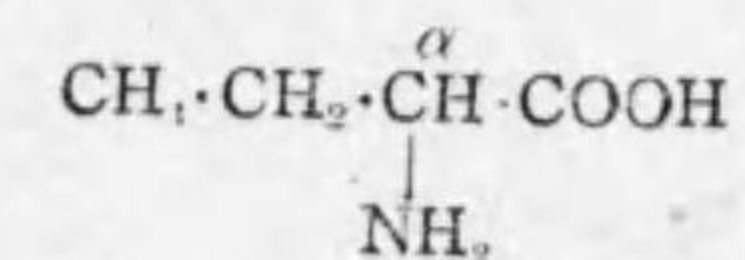
3. *l*-セリン (*l*-Serine) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$

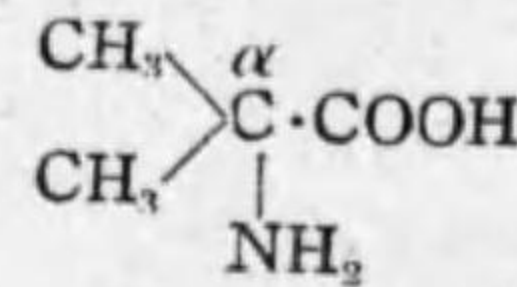
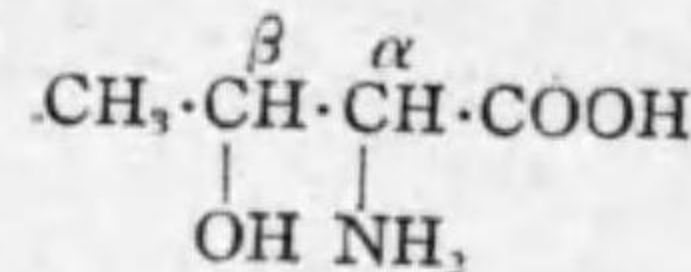
α -アミノ・ β -ヒドロキシ・プロピオン酸 (α -Amino- β -hydroxy-propionic acid)



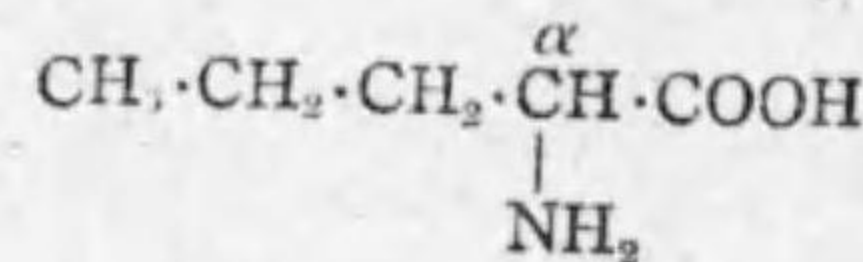
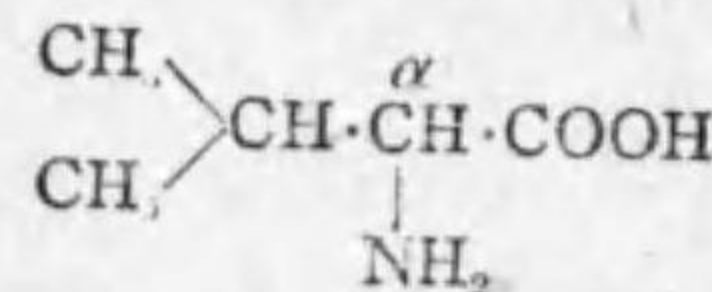
融點は 228°C で熔融の際には着色する。柱状の結晶で水には 25—33% 溶ける。プロタミン (Protamine) に屬するサルミン (Salmine) 中に 7.8% 含まれ其他ヘモグロビン (Haemoglobin), ラクトアルブミン (Lactalbumin), 絹フィブロイン (Fibroin) などの中に少量宛存在する。

4. α -アミノ酪酸 (α -Amino-butylic acid) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$

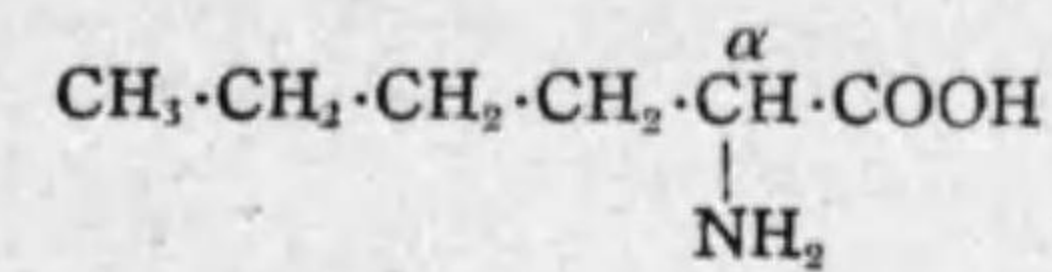


5. α -アミノ・イソ酪酸 (α -Amino-isobutylic acid) $C_4H_9O_2N$ 6. トレオニン (Threonine) $C_4H_9O_3N$ α -アミノ・ β -ヒドロキシ酪酸 (α -Amino- β -hydroxybutyric acid)

アミノ酸混合物のみにて栄養上蛋白質を代用し得る実験にてこのトレオニンの混入の必要なることが認められ栄養上重要なアミノ酸の一つに考えられている。種々の食品中に含まれているが絹のセリシン (Serisin), 羊毛, 脱脂蛹, ヘモグロビン, 卵黄, 酵母などに含まれている。

7. ノルヴァリン (Norvaline) $C_5H_{11}O_2N$ α -アミノ・ヴァレリアン酸 (α -Amino-normal-valerianic acid)8. *d*-ヴァリン (*d*-Valine) $C_5H_{11}O_2N$ α -アミノ・イソヴァレリアン酸 (α -Amino-isovalerianic acid)

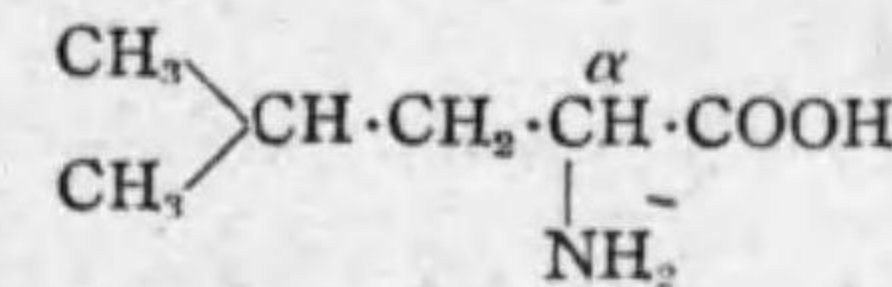
融點は 315°C であつて、熔融するとき着色する、白色葉状の結晶である。牛乳カゼイン, 麻質の蛋白であるエデスチン (Edestine), サルミン (Salmine) などの中に存在する。

9. ノルロイシン (Norleucine) $C_6H_{13}O_2N$ α -アミノ・ノルマル・カプロン酸 (α -Amino-normal-caproic acid)

ノルロイシンは腦質物の蛋白質の中に含まれている。

10. *l*-ロイシン (*l*-Leucine) $C_6H_{13}O_2N$ α -アミノ・イソカプロン酸 (α -Amino-isocaproic acid)

或は α -アミノ・イソブチル酪酸 (α -Amino-isobutyl-acetic acid)



融點は $293-295^\circ\text{C}$ で、水には 17°C に於て 2% 位溶解する。アルコールには難溶であつて無色葉状の結晶形である。ヘモグロビン, 血清アルブミン, 牛乳アルブミン, 卵アルブミン, 血清グロブリン, 鶏肉, 牛肉, 魚肉, ツェイン (玉蜀黍蛋白), 小麦の蛋白リュコシンなどの中に相當存在する。

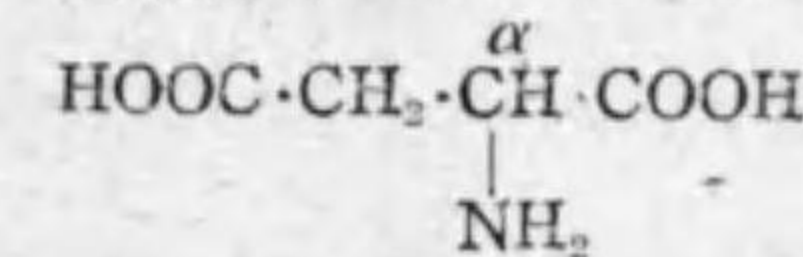
11. *d*-イソロイシン (*d*-Isoleucine) $C_6H_{13}O_2N$ α -アミノ・ β -メチル・ β -エチル・プロピオン酸 (α -Amino- β -methyl- β -ethyl-propionic acid)

融點は 280°C であつて葉状の結晶をなし、水, アルコールには 溶け難い。牛乳カゼイン其他の蛋白質中に存在する。

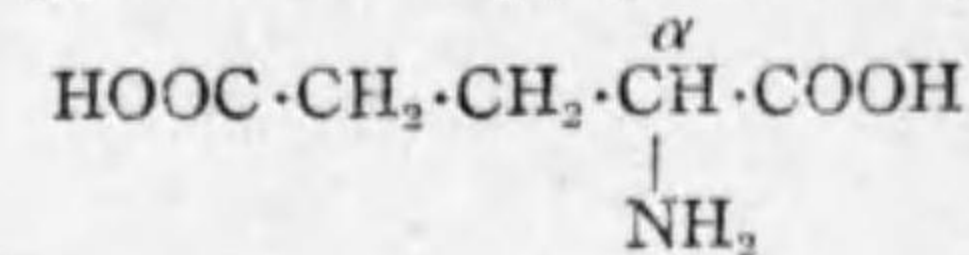
B. モノアミノ・ジカーボン酸 (Monoamino-dicarboxylic acid)

12. *l*-アスパラギン酸 (*l*-Aspartic acid) $C_4H_7O_4N$

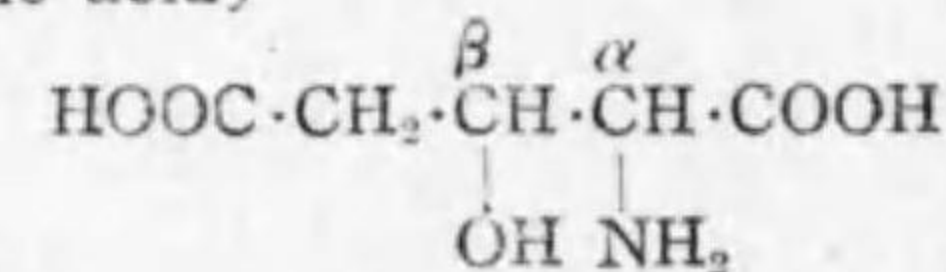
アミノ琥珀酸 (Amino-succinic acid)



融點は 251°C で結晶形は菱形の葉状でアルコールには不溶、水には溶け難く、食鹽水には溶け易い。ラクトアルブミン, 卵アルブミン, 牛乳カゼイン, 鶏肉, 牛肉, 魚肉, エデスチン (麻質蛋白), グリシニン (大豆蛋白) などに存在する。

13. *d*-グルタミン酸 (*d*-Glutamic acid) $C_5H_9O_4N$ α -アミノ・グルタール酸 (α -Amino-glutaric acid)

融點は 197—198°C であつて、水、アルコールに難溶性の菱形の柱状の結晶である。その 1-ナトリウム鹽 $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COONa}$ は美味を呈するのである。グルタミン酸は鹽酸と結合してグルタミン酸鹽酸鹽 $C_5H_9O_4N \cdot \text{HCl}$ を造る。此鹽酸鹽の融點は 193°C であつて、三斜晶形の板状の結晶で冷い濃鹽酸には難溶性である。グルタミン酸ナトリウム鹽を造る場合に先づ此鹽酸鹽を造る製造法がある。小麦の蛋白質であるグリアチンに最も多く含まれ、43% に及び其れに次いで玉蜀黍のツェインに 31.3%、小麦のグルタミンに 25.7%、大豆蛋白質グリシニンに 18.5%、動物蛋白質の牛乳カゼインに 21%、卵黄蛋白質ヴィテリン (Vitaline) に 12.9%、鶏肉に 16.5%、牛肉に 13.4%、含まれている。

14. *d*-ヒドロキシ・グルタミン酸或は *d*-オキシグルタミン酸 (*d*-Hydroxy-glutamic acid) 或は (*d*-Oxy-glutamic acid) $C_5H_9O_5N$ α -アミノ・ β -ヒドロキシ・グルタール酸 (α -Amino- β -hydroxy-glutaric acid)

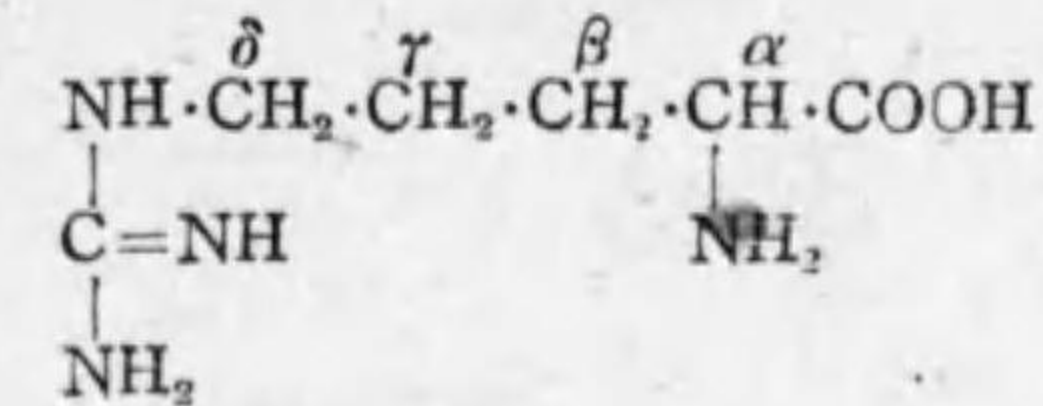
柱状の結晶で水に易く溶けるがアルコール、エーテルには不溶性である。ラクトアルブミン、カゼイン、グリアチン (小麦蛋白)、ツェイン (玉蜀黍蛋白) などに含まれている。

C. ジアミノ・モノカーボン酸 (Diamino-monocarboxylic acid)

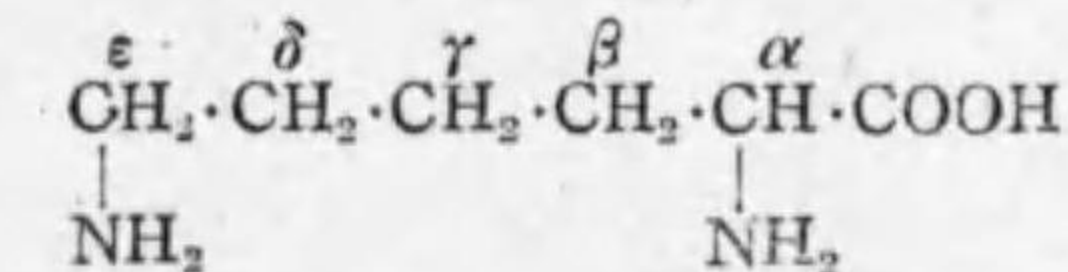
ジアミノ酸 (Diamino acid)

15. *d*-アルギニン (*d*-Arginine) $C_6H_{14}O_4N_4$ α -アミノ・ δ -グアニジン・ヴァレリアン酸 (α -Amino- δ -guanidine-valerianic acid)

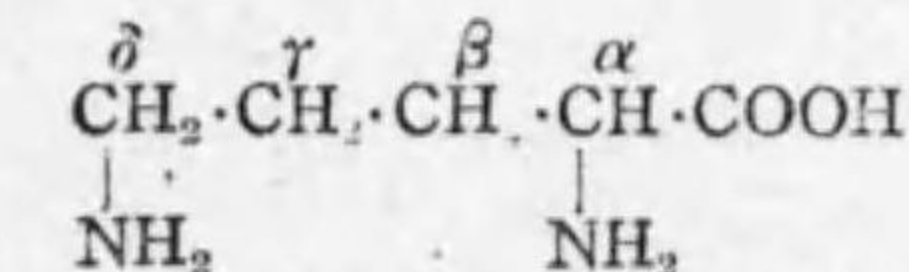
acid)

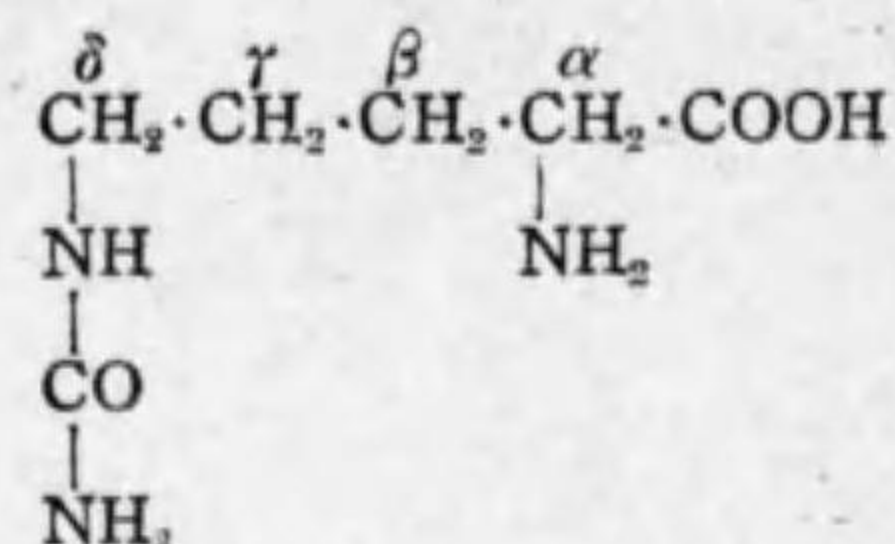


融點は 238°C であつて、熔融する際分解する、水より結晶したものは正方形の柱状で、水には易く溶ける、アルコールには不溶性である、栄養上必要なアミノ酸であつて、動物性の蛋白サルミン (Salmine) 中に最も多く 87% も含まれ、其他ヒストン (Histone) 類、エデスチン (麻質の蛋白)、南瓜の實のグロブリン、大豆のグリシニン、卵白アルブミン、血清アルブミンなどに含まれている。

16. *d*-リジン (*d*-Lysine) $C_6H_{14}O_2N_2$ α, ϵ -ジアミノ・カプロン酸 (α, ϵ -Diamino-caproic acid)

融點は 224°C で、熔融する際に分解する。斜状の結晶形で、水に易く溶けアルコールには不溶性である。之れも栄養上必要なアミノ酸である。ヘモグロビン其他のヒストン類、ラクトアルブミン、血清アルブミン、カゼイン、ヴィテリン、鶏肉、牛肉、魚肉蛋白質、ゼラチンなどに 6—10% 位含まれている、植物性蛋白質には其含有量少く、リュコシン、エデスチン、南瓜のグロブリン、大豆のグリシニンなどに約 2% 位含まれている。

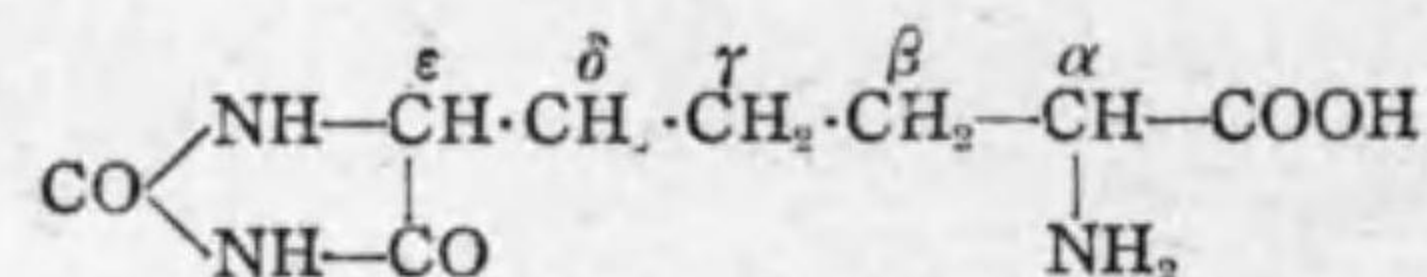
17. オルニチン (Ornithine) $C_5H_{12}N_2O$ α, δ -ジアミノ・ヴァレリアン酸 (α, δ -Diamino-valerianic acid)18. シトルリン (Citrulline) $C_5H_{12}N_4O_3$

δ -カーバミノ・オルニチン (δ -Carbamino-ornithine)

西瓜の搾汁の中に発見せられたもので、又牛乳カゼインを中性溶液に於て腸の酵素であるトリプシン (Trypsin) にて分解するとシトルリンが生成せられる。これは結晶状態であつて、西瓜より得られたものと同一物である。シトルリンは稀薄なアルカリ液によつてオルニチンに變じ、強酸によつてプロリン (Proline) を生ずる。

19. プロリジン (Prolysine) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$

α -アミノ- ϵ -ヒダントイン-カプロン酸 (α -Amino- ϵ -hydantoin-caproic acid)

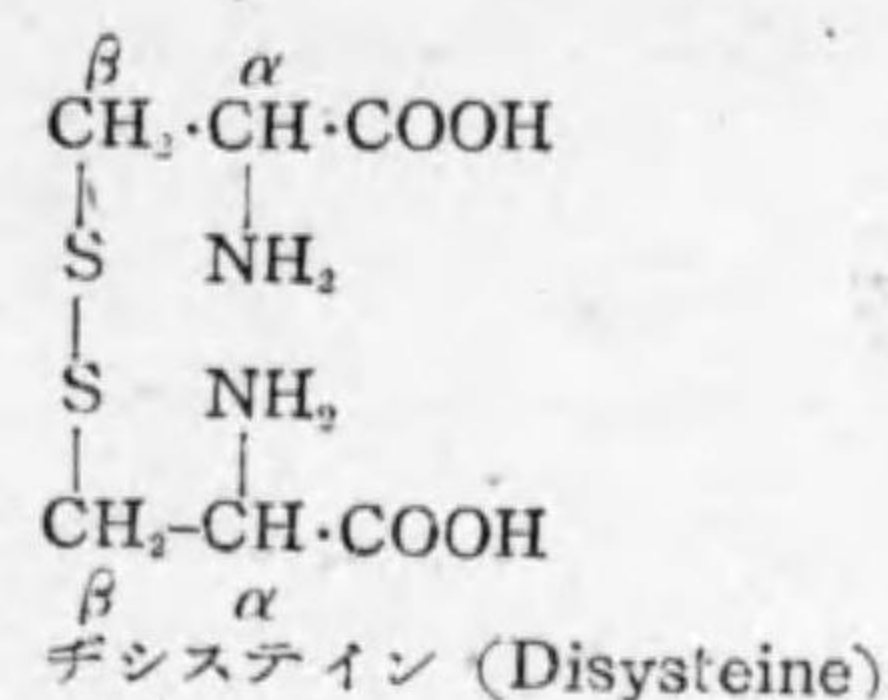


カゼイン等の蛋白質の分解物から見出されている。プロリジンに強酸を作用させるとアンモニアとリジン (Lysine) とを生成する。リジンは蛋白質中プロリジンとして存在し、強酸による分解でリジンに分解する二次的生産物と考えられている。又プロリジンに硫化水素と炭酸バリウムとを作用させると尿素を生成する。蛋白分子中にカーバミル基即ち尿素基 ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) の存在することは生理學上興味がある。

D. 硫黄を含んだアミノ酸

20. *l*-シスチン (*l*-Cystine) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$

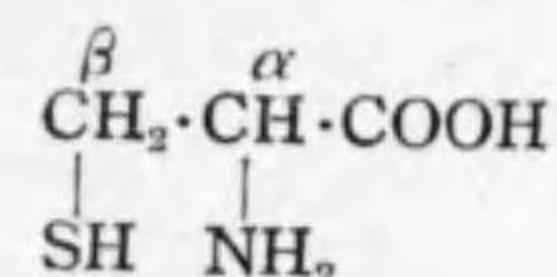
チ・ β ・チオ・ α ・アミノ・プロピオン酸 (Di- β -thio- α -amino-propionic acid)



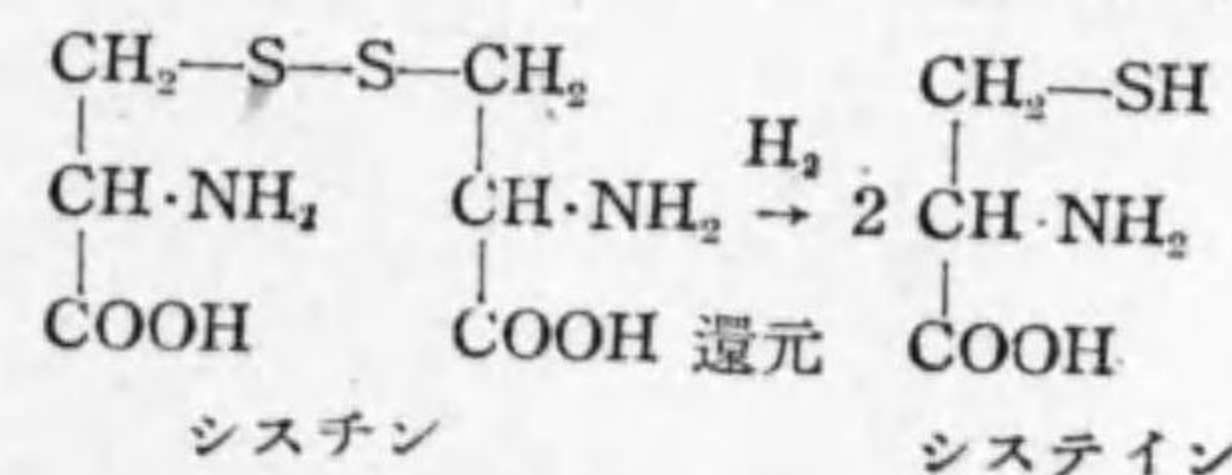
融點は 256—258°C であつて、熔融する際分解する。結晶は六方晶形の板状で、水、アルコールには難溶であるが、酸、アルカリには溶ける。硫黄を含んだアミノ酸として栄養上必要なものである。羊毛には 9.5%、馬毛には 8%、その他毛髪、爪、角などケラチン (Keratine) を主成分とするものには多く含まれている。血清アルブミンに 5.7%、ラクトアルブミンに 2.6%、小麦グリアチンに 2.1%、その他、卵アルブミン、角蛋白質エラスチン (Elastine)、エデスチン (Edestine)、南瓜のグロブリン、大豆のグリシニン、小麦のグルテリンに 1—2% 含まれている。

21. シスチン (Cysteine) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$

α -アミノ- β ・チオ・プロピオン酸



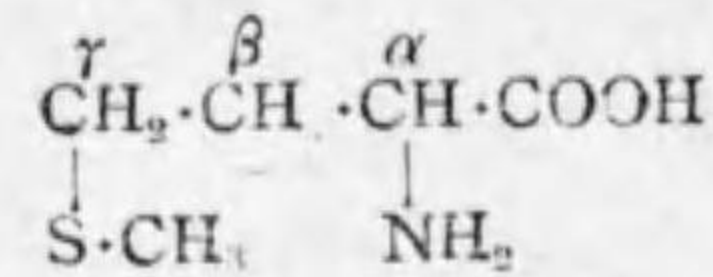
シスチンを還元するとシステインとなる。即ち反應式は



システインは生物體中に廣く分布せられている。

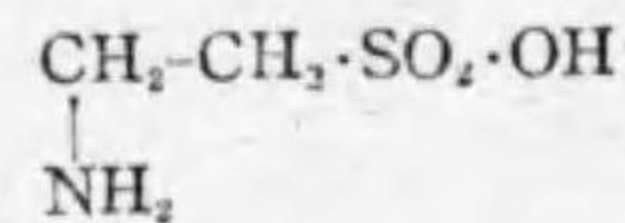
22. *l*-メチオニン (*l*-Methionine) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$

α -アミノ- γ ・メチルチオール・ノルマル酪酸 (α -Amino- γ -methylthiol-normal-butylic acid)

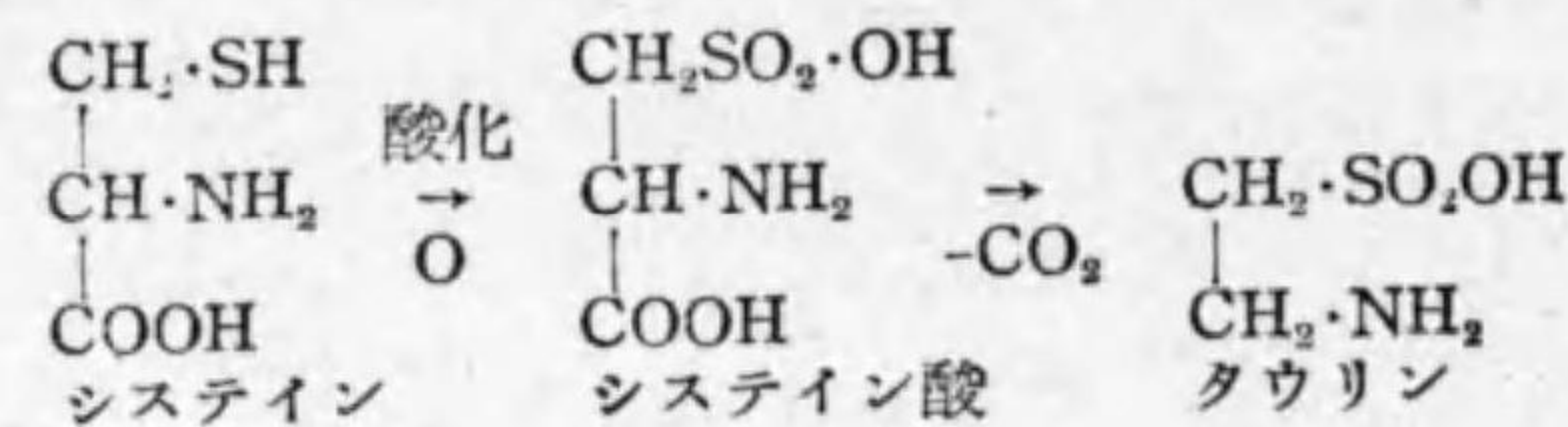


融點は 283°C であつて、熔融する際に分解する。六方板状の結晶をなし、冷水、アルコールに溶解する、エーテルには不溶である。栄養上重要なアミノ酸で酵母中から発見せられ、カゼインの分解物からも見出されている。之れは栄養効果の大きい硫黄を含んだアミノ酸である。

23. タウリン (Taurine)

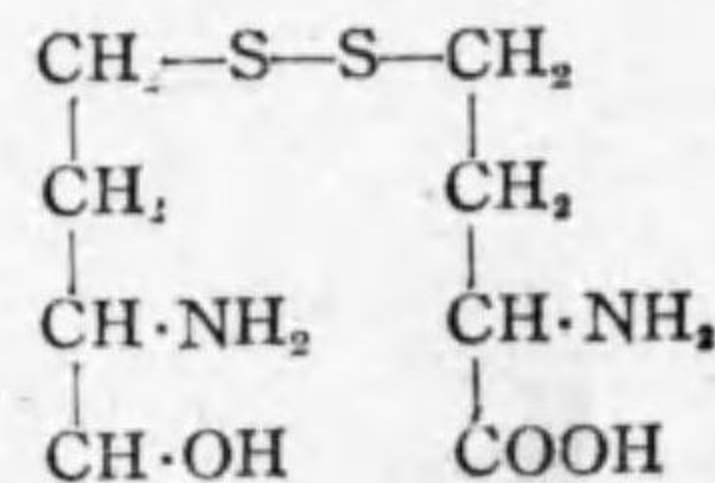


カーボキシル基の代りにスルホン基を有する特殊のアミノ酸で、之れも広い意味でアミノ酸と稱している。タウリンは動物體中に廣く分布せられており、次の反應式にて示す通りシステインの酸化により生成するシステイン酸から炭酸 (CO₂) を除去すると得られる。即ち

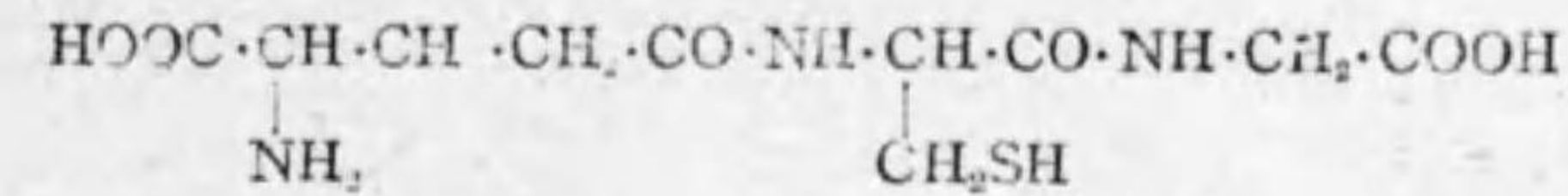


タウリンは牛の膽汁中に存在する。

24. ホモ・シスチン (Homo-cystine)



ホモシスチンも栄養上重要な意義のあるもので之れはメチオニンを酸化すると生成するもので最近発見せられたものである。

25. グルタチオン (Glutathione) C₁₀H₁₇O₆N₂S

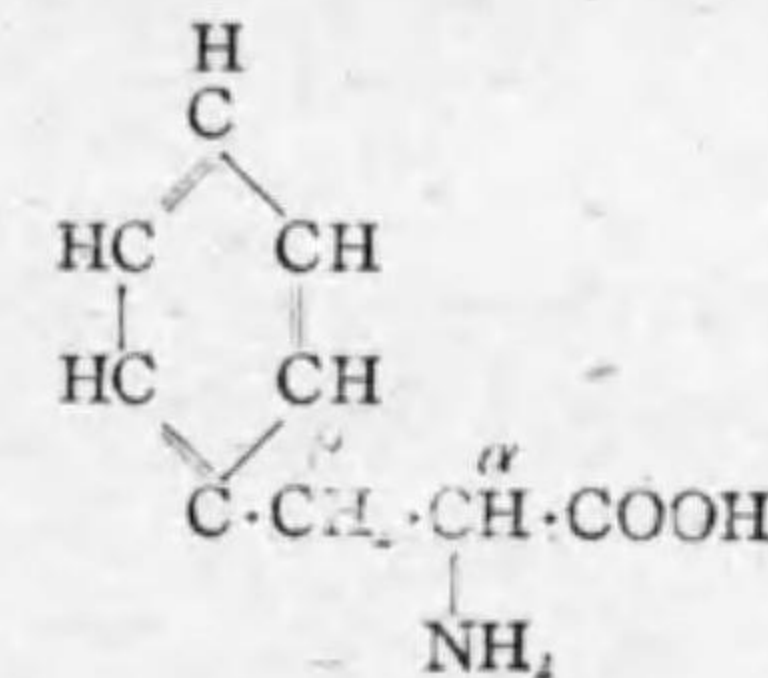
γ-グルタミル・システイニル・グリシン (γ-Glutamyl-cysteinyl-glycine)

此アミノ酸は生物體内に於て水素を傳達する觸媒 (Catalyser) の役目をする。

II. 鎖状と環状 (ベンゼン環) との混じたアミノ酸

25. l-フェニルアラニン (l-Phenylalanine) C₉H₁₁O₂N

α-アミノ・β-フェニルプロピオン酸 (α-Amino-β-phenyl-propionic acid)

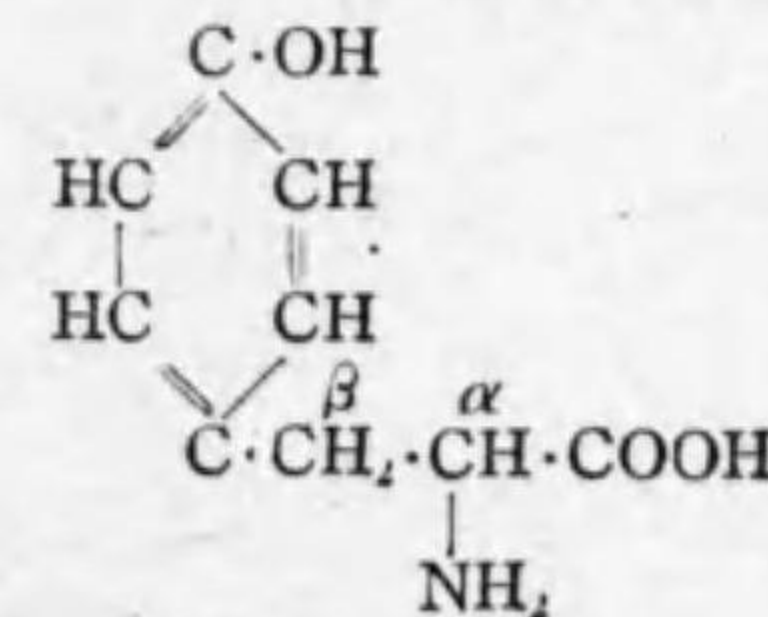


融點は 283°C で、熔融の際着色する、水より結晶したものは葉状で、水には僅かに溶ける。發煙鹽酸に不溶性である。動植物性各種蛋白質に 1—5% 含まれている。

26. l-チロシン (l-Tyrosine) C₉H₁₁O₃N

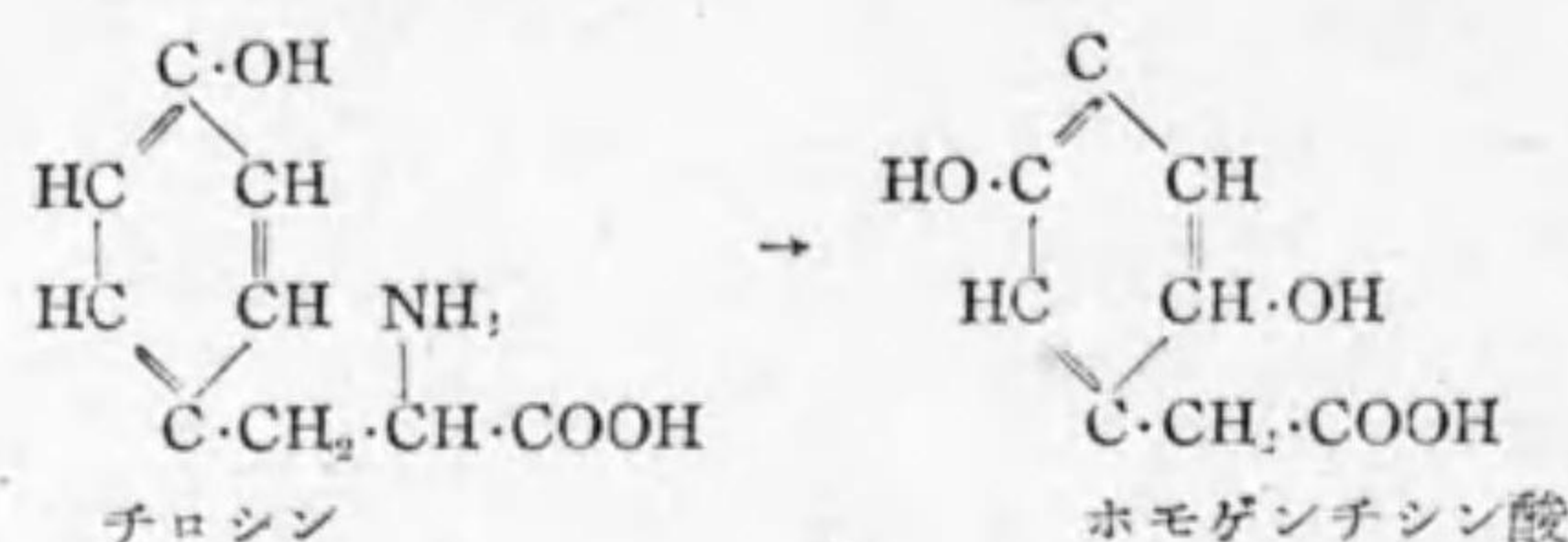
α-アミノ・β-パラヒドロキシ・フェニル・プロピオン酸

(α-Amino-β-para-hydroxy-phenyl-propionic acid)

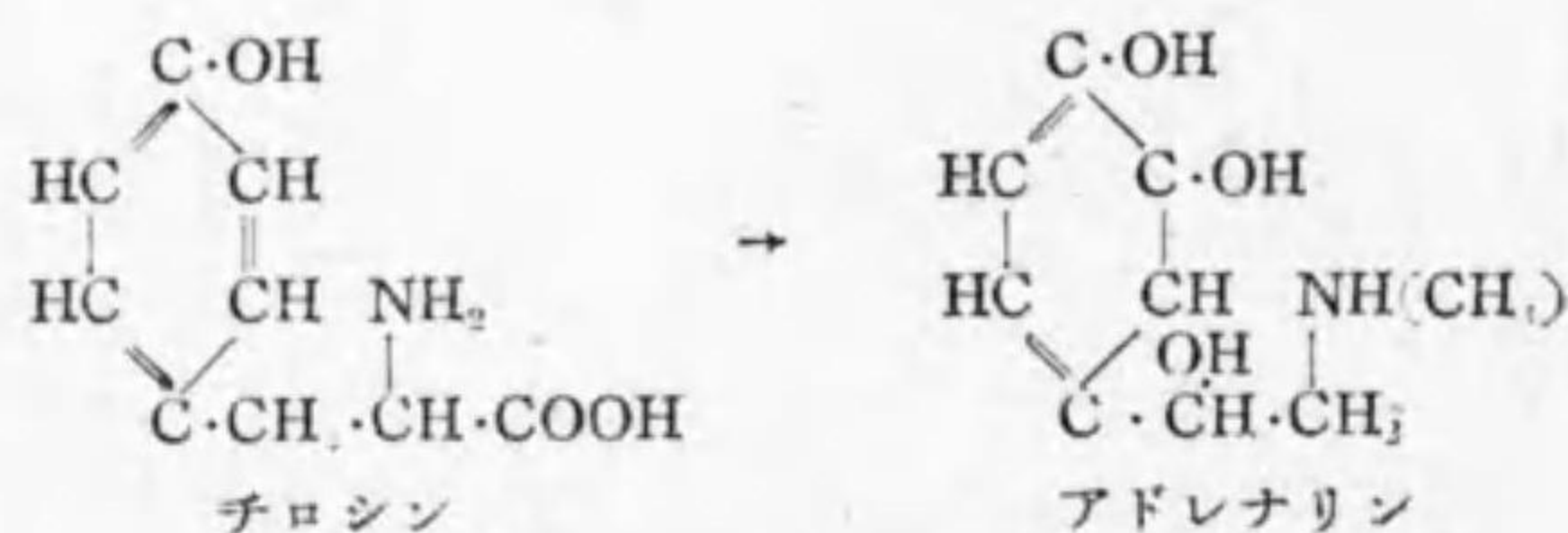


融點は 314—318°C であつて、水より結晶したものは針状である、水、アルコール、エーテルに不溶性である。絹フィブロインに最も多く含まれ 11% で

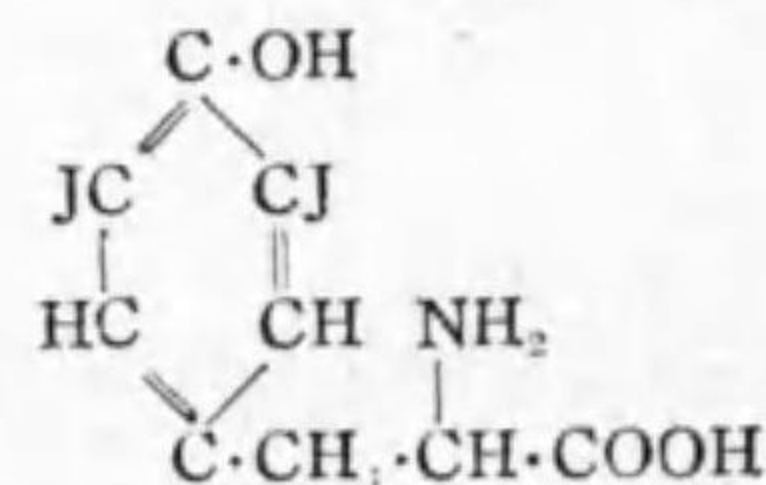
ある、其他の動植物性蛋白質に 2—6% 含まれている。ベンゾール化合物が動物の体内を通過する間にそのベンゾール核に OH が附くものである、例へばチロシンが動物體を通過する間にホモゲンチシン酸となる。即ち



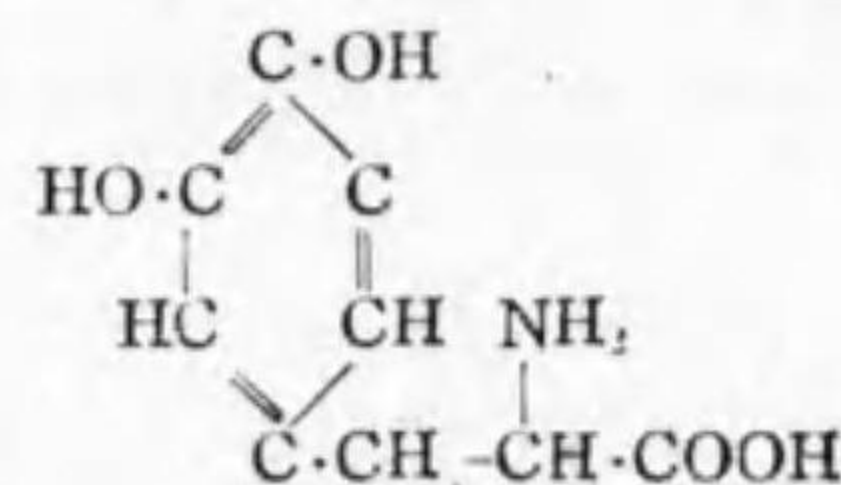
又チロシンからホルモンであるアドレナリン (Adrenaline) が誘導せられるのである。即ち



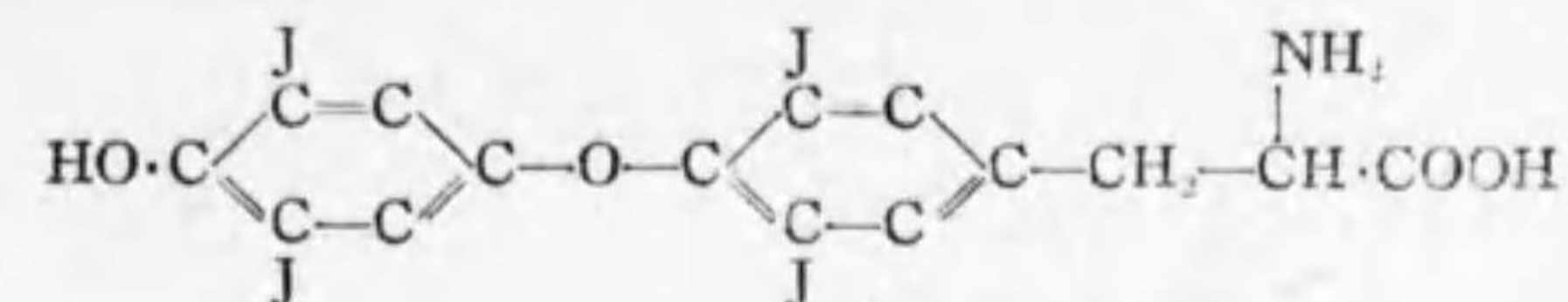
27. ヨードチロシン (Jod-tyrosine)



28. チ・ヒドロキシ・フェニルアラニン (Di-hydroxy-phenylalanine)



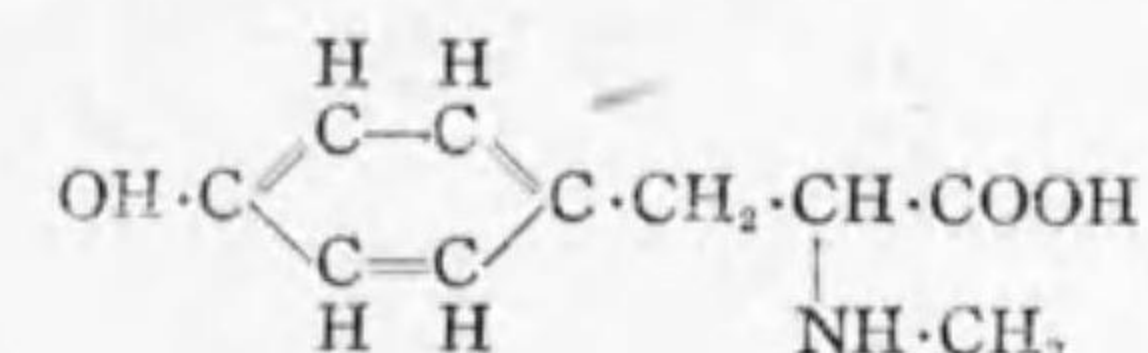
29. チロキシン (Throxine)



チロキシンは甲状腺のチレオグロブリン¹⁾ (Thyreoglobulin) を水酸化バリウムで加水分解して得られたアミノ酸である。dl-Throxine を得ている。

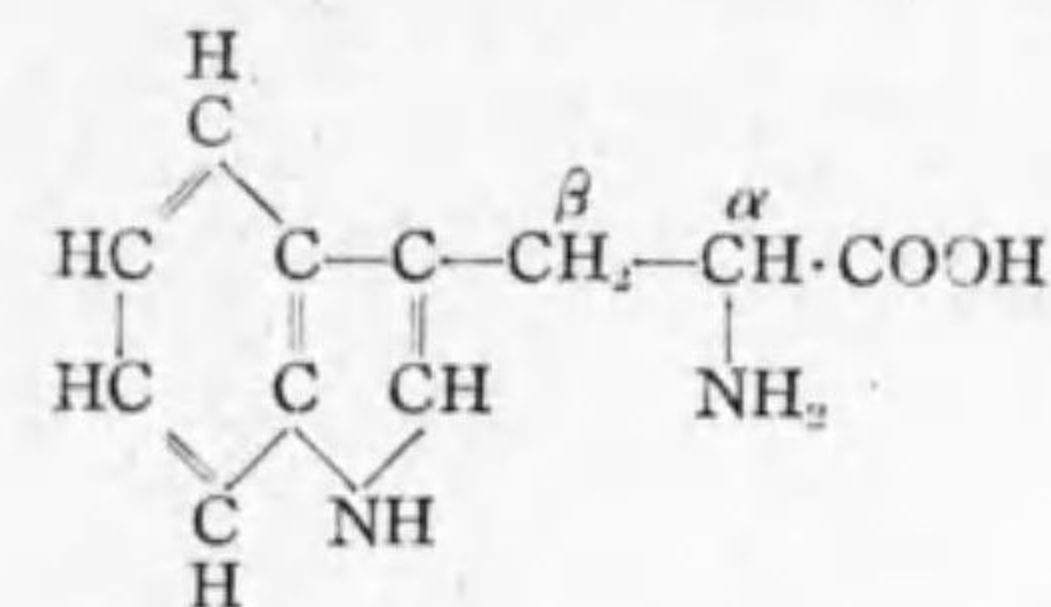
チロキシンはチロシンと対照して化学的構造に於て密接なる關聯を持つており甲状腺のホルモンで、動物の新陳代謝に對して重要な役目をする物質である。

30. スリナミン (Surinamine) $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$



31. l-トリプトファン (l-Tryptophane) $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$

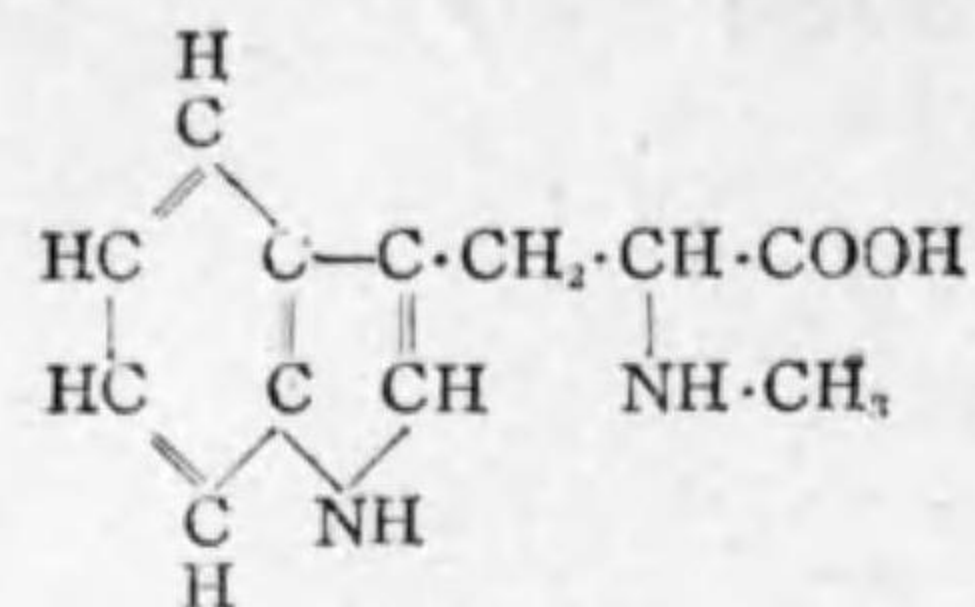
α -アミノ- β -インドール-プロピオン酸 (α -Amino- β -indol-propionic acid)



融點は 289°C で正方菱形葉狀の結晶で冷水には難溶性であるが、温水には易く溶ける、アルコールには溶ける。栄養上必要なアミノ酸である。ラクトアルブミン、血清アルブミン、牛乳カゼイン、ヴィテリン、牛肉などの動物性蛋白質、麻糞のエデスチン、南瓜のグロブリン、大豆のグリシニン、小麦蛋白などにも存在する。

32. アブリン (Abrine) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$

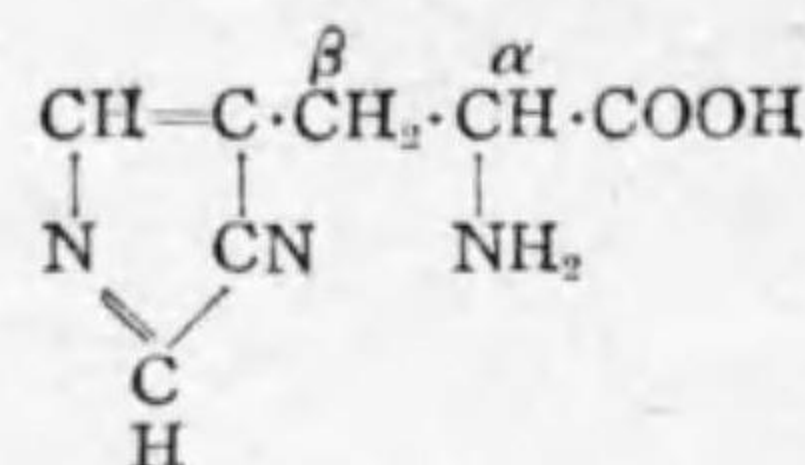
1) C. R. Harington, Biochem. J., 1926, 20, 293



小豆の中から分離せられた物質である。

33. *l*-ヒスチジン (*l*-Histidine) $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$

α -Amino- β -imidazol-propionic acid

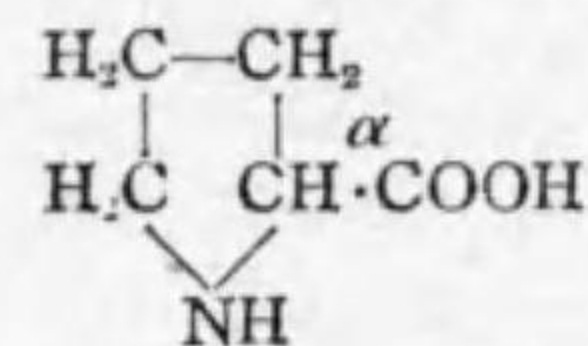


融點は 277°C で水より結晶させると板状結晶が得られる。水に易く溶け、アルコールには難溶、エーテルには不溶性である。栄養上必要なアミノ酸である。ヘモグロビン中に最も多く 7.6% 含まれ、其他各種の動物蛋白質、牛乳カゼイン、鶏肉、牛肉、魚肉などに又植物性蛋白質ではリュコシン(小麦)、エデスチン(麻實)、南瓜のグロブリン、大豆のグリシニン、小麦蛋白質などに 1—3% 含まれている。

III. 環状アミノ酸 (Hetero-cyclic amino acid)

(34) *l*-プロリン (*l*-Proline) $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$

α -ピロロリジン・カーボン酸 (α -Pyrrolidine-carboxylic acid)



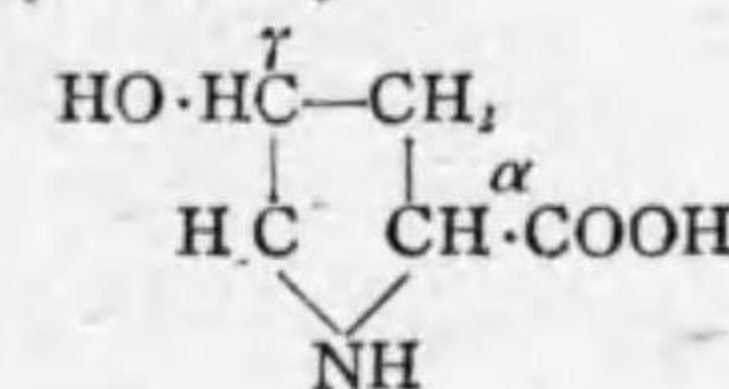
融點は $220-222^\circ\text{C}$ で、エーテル及びアルコールよりの結晶は針状であつて水に易く溶け、アルコールにも可溶で、エーテルに不溶性である。ゼラチンに

19.4% を含み、サルミンに 11%, 其他カゼイン, 卵アルブミン, 牛乳アルブミン, 羊毛, 馬毛, 牛肉, 鶏肉, 魚肉, ツェイン(玉黍蜀), 小麦蛋白, 大豆のグリシニン, エデスチン(麻實)などに 3—10% 含まれている。

35. *l*-ヒドロキシプロリン (*l*-Hydroxyproline)

或は *l*-オキシプロリン (*l*-Oxyproline) $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$

γ -ヒドロキシ- α -ピロロリジン・カーボン酸 (γ -Hydroxy- α -pyrrolidine-carboxylic acid)



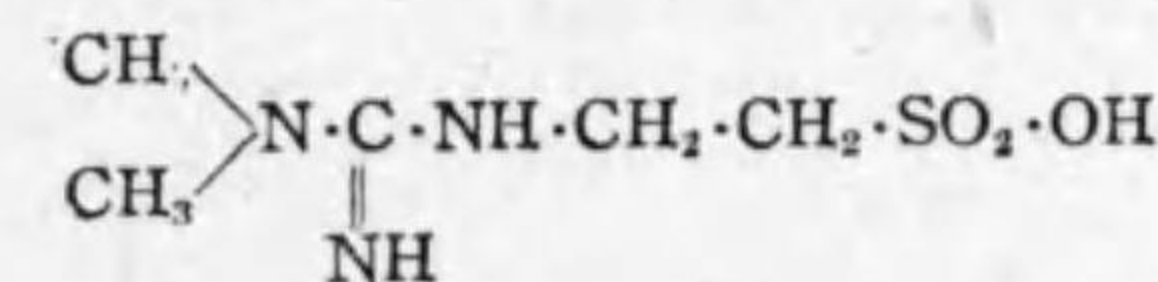
融點は 270°C で結晶形は小板状で、水に易く溶けアルコールに難溶性である。ゼラチン中に 9.4% 含まれ、其他牛乳カゼイン, ヘモグロビン, エデスチン(麻實) ツェイン(玉黍蜀)などに少量含まれている。

其他の種類のアミノ酸

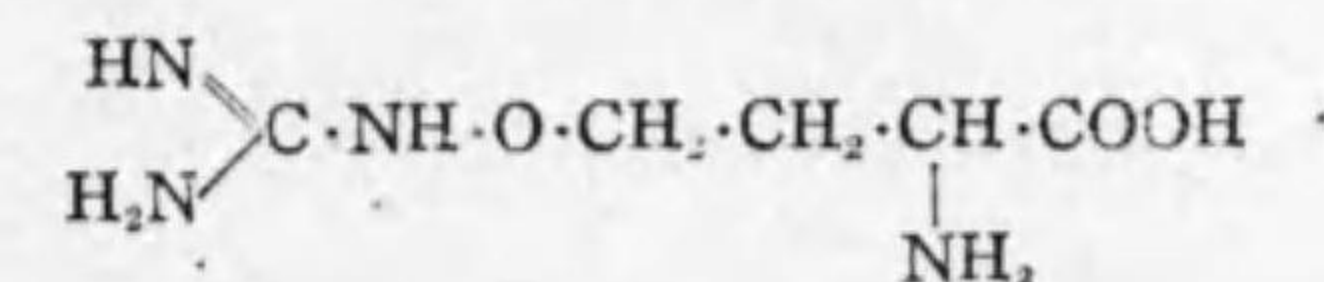
36. クレアチン (Creatine) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$

牛の膽汁から発見せられたもので、イカ、タコなどの肉エキス中に多量含まれている。水より結晶したものは単斜晶形の大きな結晶で分解點は 240°C で、アルコールに不溶性である。

37. アステルビン (Asterbine) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$



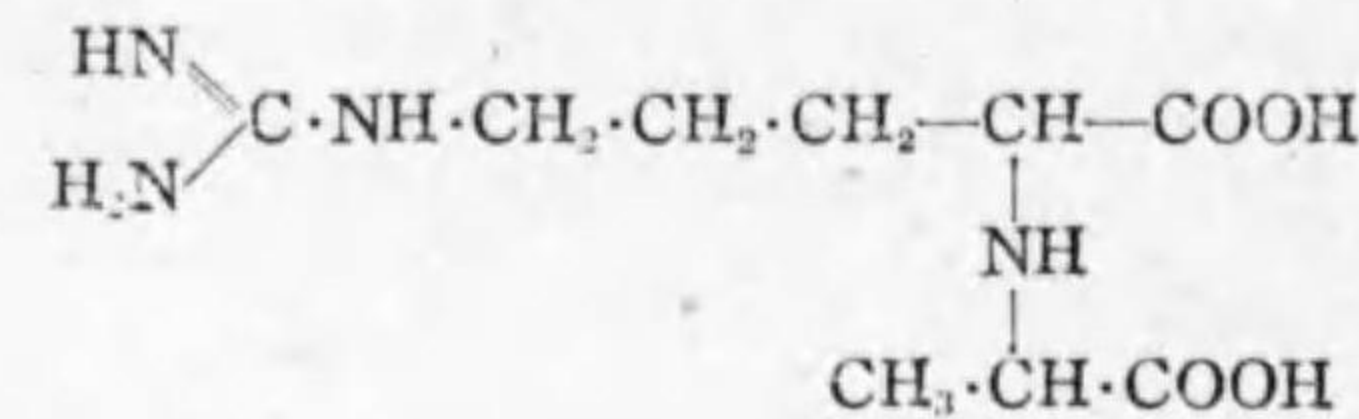
38. カナバニン (Canavanine) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4$



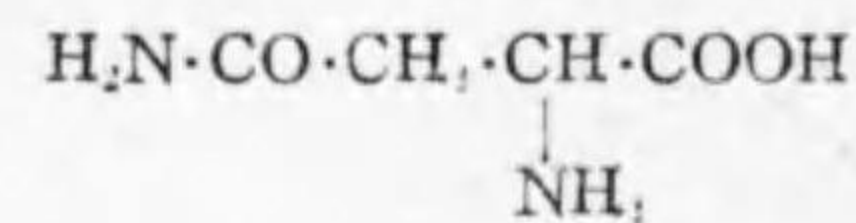
刀豆中に見出されたアミノ酸で、これに肝臓中の酵素を働かすと尿素を分離して、一方カナリン (Canaline) ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$) を生成する。尿素を生ずる物

質が植物中に存在することの興味のある所とせられた。

39. オクトピン (Oktopine) $C_9H_{15}O_4N_2$

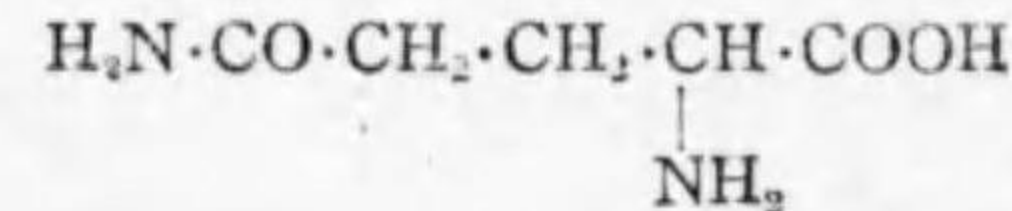


40. アスパラギン (Asparagine) $C_4H_7O_3N_2$



大豆のモヤシの中に存在する。大豆モヤシの濾液より醋酸鉛にて不純物を除き煮詰めるとアスパラギンが得られる。之れを加水分解すると酸アミド ($\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}-$) の所の NH_2 がアンモニアを生成してアスパラギン酸 ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$) が得られる。

41. グルタミン (Glutamine) $C_5H_{10}O_3N_2$



3. アミノ酸の味

我々の日常用いている調味料である味噌、醤油、アミノ酸醤油、合成醤油、鰹節、清酒、合成酒などの味は種々複雑な化合物の味の寄り集つたものであるが、その内に動植物蛋白質が分解せられて生ずるアミノ酸が大きな役割をはたしていることは申すまでもない。即ち動植物性蛋白質より生成するアミノ酸は我々人類の生活殊に日本人の食物には密接なる関係があるといえるのである。今より約40年前に池田菊苗博士は小麦中の蛋白質を加水分解して生ずるグルタミン酸ソーダ鹽を製造する方法を創案し、それが今の味の素の起りであり、著者も研究の結果大豆蛋白質より美味のグルタミン酸ソーダを得る方法を研究し之を得ている。又鈴木梅太郎博士はアラニン、ロイシン、ヴァリン、フェニル

アラニン、チロシン、アスパラギン酸、グルタミン酸其他のアミノ酸類を酒精に添加し、味付けして又芳香も添加して合成日本酒を造られた、之れ合成酒の原理である。米を用いずに日本酒の合成を企てられ、米の節約に努められたのである。又近年は各種動植物性蛋白質を加水分解してアミノ酸醤油、合成醤油、化学醤油などの製造が盛んになり、アミノ酸の製造も中小工業として工業的に盛に行はれる様になつた。よつて茲に各種アミノ酸の味に就いて記述することにする。蛋白質の如き高分子のコロイドのものには總括的に味はなく、分子の小さいアミノ酸に分解すると味が出来てくる。又解離した電氣的關係のあるものは味を呈する。

アミノ酸類が発見せられ其性状などの明にせられたものは前節にも述べた通り40何種に及んでいる。その各につき種々原子配置の異つたものがあり、それによつて味も變つてくる。各種のアミノ酸は大抵味を持つている。人工調味料はこのアミノ酸が主なものである。次に10種の主なアミノ酸の味について述べる。アミノ酸の味は光學的構造により差異があり、ラセミ體 (Racemic compound, dl-體) 右旋光性體 (Dextro-compound), 及び左旋光性體 (Laevo-compound) によつて味に差のあるものが多い、それで製造の場合には味のよいものをつくるには之等の點を注意する必要がある。よつて次に之等のアミノ酸の味を表にて示す。

アミノ酸の種類	ラセミ體 (Racemic)	右旋光性體 (Dextro-)	左旋光性體 (Laevo-)
①アラニン (Alanine)	強甘	かなり強甘	甘
②ヴァリン (Valine)	甘	微甘, 微苦	甘
③ロイシン (Leucine)	微甘	強甘	不味, 極微苦
④プロリン (Proline)	甘	—	甘
⑤ヒスチジン (Histidine)	微甘	甘	不味, 苦
⑥トリプトファン (Tryptophane)	甘	無味	微苦
⑦アスパラギン酸 (Aspartic acid)	—	微酸味	微酸味
⑧グルタミン酸 (Glutamic acid)	—	微酸, 特有の味	無味
⑨グルタミン酸モノナトリウム鹽 (Glutamic acid mononatrium salt)	—	美味	無味

セリン (Serine)	—	強甘	甘
フェニルアラニン (Phenylalanine)	甘	強甘	微甘

上の表に見るようにアミノ酸は大體に於て味を持っている。而してラセミ體、右旋光性體、及び左旋光性體などその光學的關係を異にするに従つて各特有の味を持つており、その間に明確な規則はないが、一般に右旋光性體及びラセミ體は甘味が強く左旋光性體は弱く、尙不味のものがある様である。これは蛋白質分解物より美味なアミノ酸を分離する場合及び味のよい調味料を製造する場合に注意すべき問題である。

何故にアミノ酸がかくの如く味を持つか、其原因についてはアミノ酸の構造上其中に誘味水素原子なる一種の水素原子が存在し、それに基因するとするのが一般の説明である。此事實を證明する 2, 3 の例を述べる。アラニン (Alanine) は頗る甘味は強いが、アラニンのアミノ基 (NH₂) の水素の代りにメチル基 (CH₃) が置換すると甘味は幾分弱くなり、ベンゾイル基 (CO·C₆H₅) が置換すると無味になる。此事を化學式で示すと次の通りである。即ち

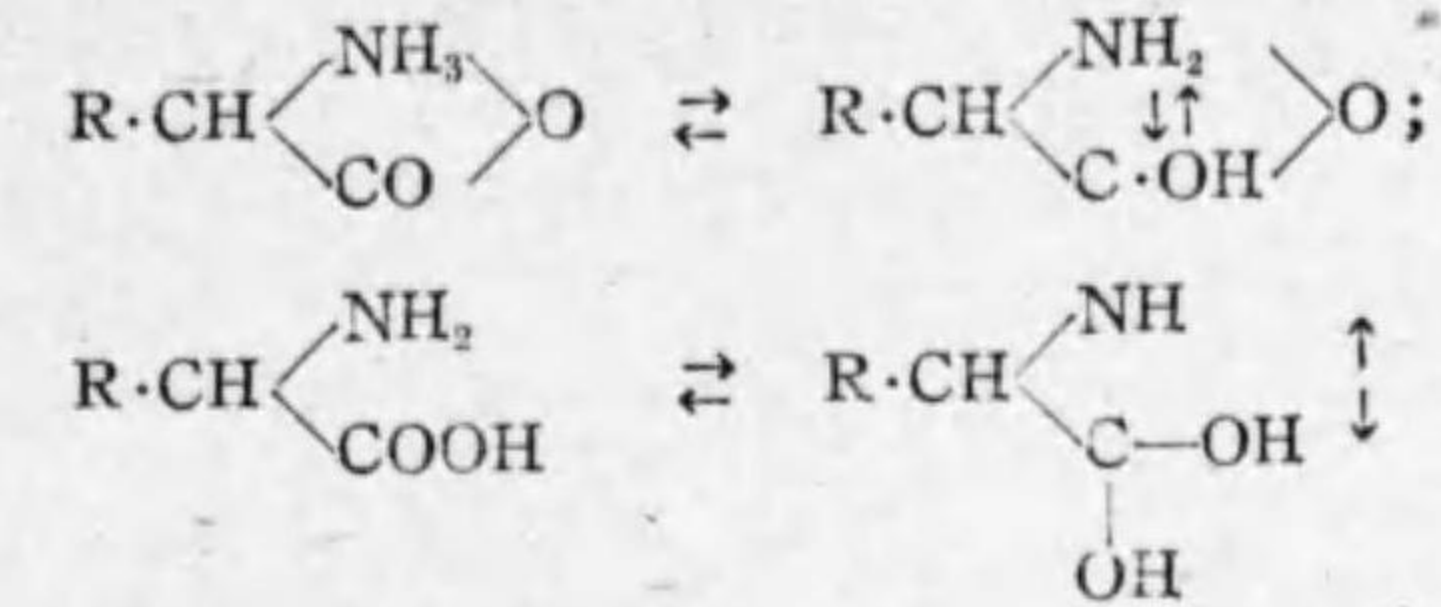
アラニン (Alanine)	CH ₃ ·CH·(NH ₂)·COOH	強甘
メチル置換體	CH ₃ ·CH·(NH·CH ₃)·COOH	甘
ベンゾイル置換體	CH ₃ ·CH·(NH·CO·C ₆ H ₅)·COOH	無味

同様にグルタミン酸モノナトリウム鹽は美味であるが、そのアミノ基の水素の代りにベンゾイル基が入ると無味となる。これを化學式で示すと次の通りである。

グルタミン酸モノナトリウム鹽	HOOC·CH ₂ ·CH ₂ ·CH·(NH ₂)·COONa	美味
ベンゾイル置換體	HOOC·CH ₂ ·CH ₂ ·CH·(NH·CO·C ₆ H ₅)·COONa	無味

尙グルタミン酸ナトリウム鹽はモノナトリウム鹽であることが必要でナトリウムの2つ入つたジナトリウム鹽は味がない。このことはグルタミン酸ナトリウム鹽を造る場合に注意を要するところである。

櫻井錠二博士はアミノ酸に次の様な分子内鹽の構造を與えた。即ち



即ちアミノ酸が味を呈するのはアミノ酸のアミノ基或はカーボキシル基の水素が振動性であることに原因する。この振動性の水素原子が所謂誘味水素原子であるとの説である。

味噌の中から単離し、確定せられたアミノ酸はアラニン、ロイシン、プロリン、グルタミン酸などで、醤油より分離せられたものはアラニン、ロイシン、プロリン、リジン、グルタミン酸などである。之等のアミノ酸は大豆や小麦や米の中の蛋白質が醸造中に酵素 (Enzyme) の作用によつて分離せられて生成したものである。清酒よりはチロシン、アラニン、ロイシン、プロリン、リジンなどが分離せられており、米の蛋白がその母體である。

動物性蛋白質よりのアミノ酸の味を日本人はよく味ひ分ける國民である。この訓練に立脚して調味料を製造することは眞に策の得たことである。

尙味に關聯して鰹節の水浸出液即ち「だし」の味はアミノ酸のヒスチジン、ニュークレイン酸であるイノシン酸 (Inosinic acid) (C₉H₁₅O₅N₄P) であり、貝の味は琥珀酸ソーダで、アコヤ貝にはタウリン (Taurine) が多く、かきにはグリコーゲン (Glycogen) が多い。肉エキスの主成分はアルギニン、ヒスチジン、タウリン、クレアチンなどのアミノ酸の外に、キサンチン (Xthanthine) ヒポキサンチン (Hypoxanthine)、イノシン酸 (Inosinic acid)、グルタチオン、乳酸、琥珀酸、其他アミノ酸類である。

ドイツのマギー會社 (Maggi-Gesellschaft) (Berlin W 35 und Singen am Hohentwiel (Boden)) の製品として出していた蛋白分解物に藥味 (Würze) 牛肉の煮汁 (Fleischbrüh) 六角形スープ (Würze Suppen), 肉エ

キス、ペースト状のもの、粒状のものなどがある。

肉分解物は非常に食慾を増進するもので、栄養價を上昇する。分解生成物中には主にシスチン(Cystin)、サクロシン(Sacrosin)、ロイシン(Leucin)、イソロイシン(Isoleucin)、チロシン(Tyrosin)、アスパラギン酸(Asparaginsäure)、クレアチン(Kreatin)、クレアチニン(Kreatinin)、アラニン(Alanin)、グルタミン酸(Glutaminsäure)などを含んでいる。

アミノ酸の栄養價に就いては第5節及び第6節に於て記する。

4. 蛋白質の種類及び分類

自然の動植物界に存在する多数の蛋白質の現今行はれている分類法はその蛋白質の水、鹽類溶液、稀薄なるアルカリ溶液、稀薄なる酸液に對する溶解度、熱による凝固性、並びに他の物理的特性によつて次の様に分類されている。

今蛋白質の種類及び分類の例を示すと。

I. 單純蛋白質 (Simple proteins)

この蛋白質は加水分解すると α -アミノ酸を生成するもので此種蛋白質に屬するものを更らに分類すると

(a) アルブミン(Albumins)、例へば鶏卵白の蛋白質のオバルブミン(Ovalbumin)、コンアルブミン(Conalbumin)、血清アルブミン(Serumalbumin)、其他各種の植物性アルブミン(Albumins)などがある。

(b) グロブリン(Globulin)例へば血清グロブリン(Serumglobulin)、フィブリノーゲン(Fibrinogen)、魚肉蛋白質フィブリン(Fibrin)、ミオシノーゲン(Myosinogen)、ミオシン(Myosin)など動物體に存在するもの、小豆、そら豆等の豆類の蛋白質レグミン(Legumin)、ルービン中の蛋白質コングルチン(Conglutin)、アマンチン(Amandin)など植物體に見出されたもの、並びに麻の實の蛋白質エデスチン(Edestin)、ブラジルナットの蛋白質エキセルシン(Excelsin)などの結晶性植物蛋白質グロブリン(Globulin)などである。

(c) グルテリン(Glutelins)例へば小麦中の蛋白質グルテニン、米の中の蛋白質であるオリゼニン(Oryzenin)などで、之等の蛋白質は極く薄い酸、アルカリ溶液に可溶性である。中性の鹽類及び水には不溶解性である。

(d) ヒストン(Histones)血液中のヘモグロビン(Haemoglobin)中にある蛋白質グロビン(Globin)、鯖の精液中にあるスコンプロン(Scombron)、鱈のガズヒストン(Gadus-histone)、チムスヒストン(Thymushistone)、ロタヒストン(Lota-histone)、ういのアルバシン(Arbacin)などは之に屬し鹽基性蛋白質で魚類の精液中に多く見出される。熱すると凝固する性質がある。

(e) プロタミン(Protamins)例へば鮭の精液中のサルミン(Salmin)、蝶鮫中のスチュリン(Sturin)、にしんのクルペイン(Clupein)、さばのスコングエン(Scombin)、鯉のシプリニン(Cyprinine)、その他シクロプテリン(Cyclopterin)などはこの種に屬し水に溶け之を加熱しても凝固しない。鹽基性が強く強無機酸と結合して安全な鹽類を造る。

(f) アルブミノイド(Albuminoids)、或はスクレオプロテイン(Skleoprotein)例へば毛髪、羽毛、角、蹄、爪などのケラチン(Keratin)、腱のコラーゲン(Collagen)、その加水分解物ゼラチン(Gelatin)、靱帯のエラスチン(Elastin)、骨の有機物オゼイン(Osein)、絹のフィブロイン(Silk fibroin)絹のゼラチンなどである。すべての中性溶液に可溶性であるのが特徴である。

(g) プロラミン(Prolamins)、アルコール可溶性蛋白質(Alcohol-soluble proteins)例へば小麦、ライ麦中の蛋白質のグリアチン(Gliadin)、大麦中の蛋白質のホルデイン(Hordein)、玉蜀黍中の蛋白質のツェイン(Zein)であつて穀物中に廣く分布している。70~80% アルコールには溶解するが水には全く、或は殆んど不溶解性である。

II. 複合蛋白質 (Conjugated proteins)

此種蛋白質は蛋白質と蛋白質でない他の物質とが結合したものである。

(a) 核蛋白質、ニュークレオ・プロテン(Nucleoprotein)蛋白質分子1個

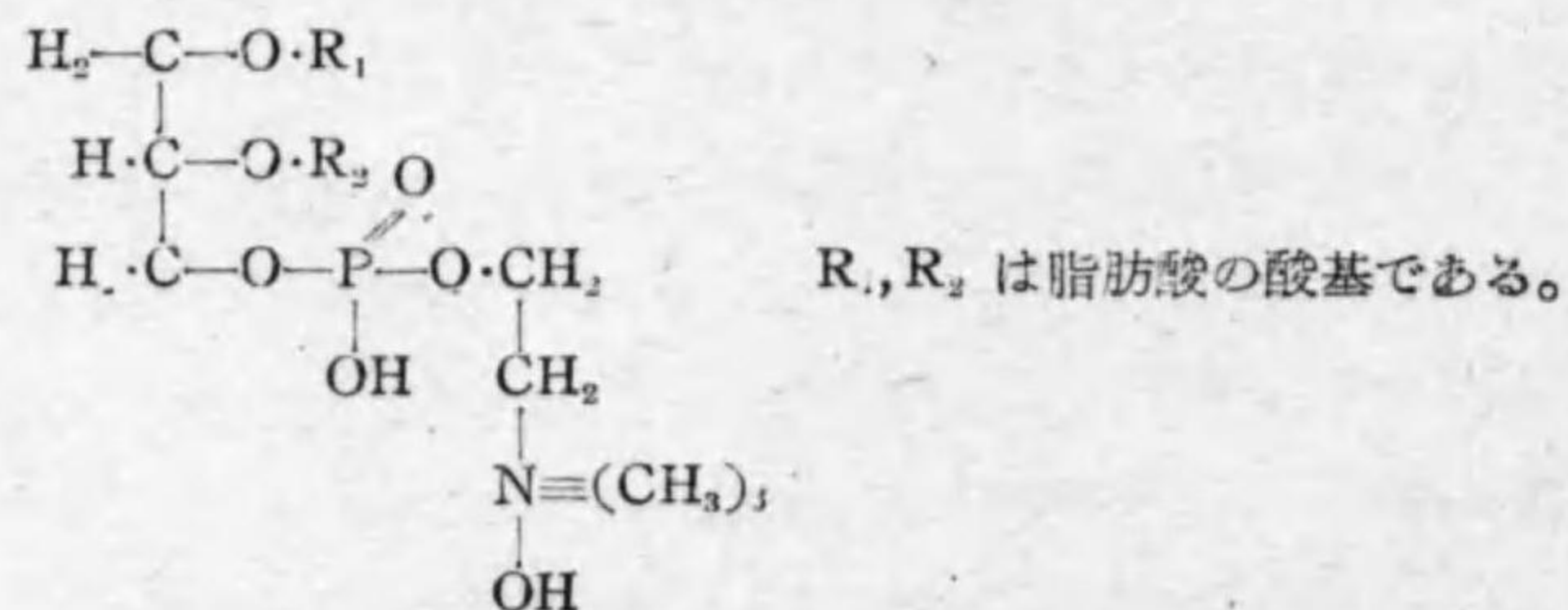
乃至數個とヌークレイン酸 (Nucleic acid) とが結合した蛋白質で、加水分解によつて鹽基性蛋白質とヌークレイン酸とを生成する。細胞核中に含まれ、腺組織、器管など細胞に富んだ場所に多く存在する。

(b) クロモプロテン (Chromoproteins) 例へばヘモグロビン (Haemoglobins) は之に屬しヘモグロビンは蛋白質であるグロビンと色素の部分であるヘマチン (Haematin) のヘモクロモゲン (Haemochromogen) から出来上つて居る。血液の赤色色素であつて其分子中に有機鐵を含むのが特徴である。下等動物の血液中はヘモシアニン (Haemocyanin) を含み之れは銅を含み青色を呈する。

(c) 糖蛋白質 (Glucoproteins) 蛋白質とヌークレイン酸と糖類とが結合した蛋白質であつて、體組織中精液に富んだ部分に多く含まれ、腱、靱帯などの組織を結合させているものである。例へばミュシン (Mucin)、オボムコイド (Ovomukoid) などは之に屬する。

(d) 磷蛋白質 (Phosphoproteins) 蛋白質と磷化合物とが結合したもので例へば牛乳中の蛋白質カゼイン (Casein)、鶏卵黄中のヴィテリン (Vitellin) などは之に屬す。其他イヒチュリン (Ichthulin) も之に屬する。

(e) 磷脂蛋白質 (Lecithioproteins) 蛋白質とレシチン (Lecithin) とが結合したものであつて、動物の腦髓、其他神經組織中に多く含まれている。レシチンはグリセリンと脂肪酸とコリン (Cholin) といふ有機鹽基とが結合して生成したものである。化學構造式は次の通りである。



レシチンは類脂體であつて磷と窒素とを含んだ化合物で、卵黄中に最も多く

9—10% 含まれ植物中では大豆中に最も多く 1—2% 含まれている。尚鱈などの魚の頭部にも含まれている。

III. 變形蛋白質 (Derived proteins)

酸又はアルカリ、酵素などによつて變形した蛋白質である。

(1) 第一次蛋白質誘導體 (Primary protein derivatives)

(a) プロテアン (Proteans) 可溶性の天然の蛋白質を水と永く接觸させるか、酸或は酵素の作用を受けさせて不溶解性になしたものをプロテアンと云ふ。

(b) メタプロテン (Metaproteins) 單純蛋白質 (Simple protein) に酸が作用することによつて生ずるものを稱している、例へばアルブミンに酸を作用させて出来るものを酸アルブミン (Acidalbumin) 或は酸アルブミネート (Acidalbuminate) といひ、又アルカリが作用することによつて生ずるものもメタプロテンであつて、例へばアルブミンにアルカリを作用させて出来るものをアルカリ・アルブミン (Alkalialbumin) 或はアルカリ・アルブミネート (Alkalialbuminate) といひ、グロブリンにアルカリを作用させて出来るものをアルカリ・グロブリン (Alkaliglobulin) といふ。いずれもプロテアンよりも複雑なもので、中性溶液には不溶解性であるが、酸或はアルカリの過剰には溶ける性質がある。

(c) 凝固蛋白質 (Coagulated proteins) 蛋白質に熱を作用させたもの、或はアルコールと混ぜて永く攪拌して生成する變形蛋白質である。

(2) 第二次蛋白質誘導體

(a) プロテオース (Proteoses) 蛋白質に胃液中の酵素ペプシン (Pepsin)、腸液中の酵素トリプシン (Trypsin) 又はその他の酵素パパイ (Papain) などの作用によつて生成するものであつて、元の蛋白質より溶解度が大きくて、適當な膜を通過するのが特徴である。カゼオース (Caseose)、アルブモース (Albumose)、グロブロース (Globulose) などは其例で牛乳カゼイン、大豆蛋白質などから生成せられる。

(b) ペプトン (Peptones) ペプトンはプロテオースよりも更に消化の進んだもので蛋白質にペプシン, トリプシンその他の酵素の作用によつて生ずるものである。やはり適当な膜を通過する。工業的にはカゼイン, 大豆蛋白質, 魚肉蛋白質, 鱈, 鯨などを原料としてペプトンを製造して細菌類の培養基に用いられる, 近來はペニシリンの製造が重要となりその菌の培養に用いられる。カゼインペプトン (Caseinpeptone), フィブリンペプトン (Fibrinpeptone) などは之れに屬する。

(c) ペプチド (Peptides) エミル・フィッシャー (Emil Fischer) が蛋白質の構造の研究の際合成したもので蛋白質の中には此形で存在するものであるとの説が廣く信じられている。アミノ酸 2 個結合したものをジペプチド (Dipeptides) と稱し, 3 個結合したものをトリペプチド (Tripeptides) といひ, 尙多くが結合したものをポリペプチド (Polypeptides) と稱している。エミル・フィッシャーはアミノ酸 2 個から 18 個まで結合させて, ジペプチド, トリペプチド, ポリペプチドなどを合成している。エミル・アブデルハルデン (Emil Abderhalden) は加壓下に於て薄い酸で蛋白質を分解してジペプチド, トリペプチドなどを造つている。ペプチドの例を擧げてみると例へばグリシル・グリシン (Glycyl-glycine) ($\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$), グリシル・アラニン (Glycyl-alanine) ($\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) などはジペプチドで, ディグリシル・グリシン (Diglycyl-glycine) ($\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) はトリペプチドで, ロイシル・オクタグリシル・グリシン (Leucyl-octaglycyl-glycine) ($\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO})_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) はポリペプチドである。エミル・フィッシャーが 18 個のアミノ酸を結合させたオクタデカペプチド (Octadecapeptides) はロイシン (Leucine) 3 個とグリシン (Glycine) 15 個を合成結合させたものである。即ち *l*-ロイシル・トリグリシル・*l*-ロイシル・トリグリシル・*l*-ロイシル・オクタグリシル・グリシン (*l*-Leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-octaglycyl-glycine) でポリペプチドであつて更に詳しくいへばオクタデカペプチド (Octa-

decapeptides) である。このポリペチドは無晶形の粉末で冷水には難溶である。水溶液は多少乳白状を示し, 稀薄な溶液でも泡立ちがよく, 硫酸アンモニウムの濃い溶液によつて鹽析せられる, その性質が蛋白質に類似している。

5. 蛋白質の栄養價

普通日常我々の食糧になつている動物性食糧の蛋白質含有量は次の表の通りである。水分, 粗油脂, 灰分も併せて記載する。

動物性食糧の蛋白質含有量

種類	成分	水分 (%)	粗蛋白質 (%)	粗油脂 (%)	灰分 (%)
牛	肉	60.80	18.0	16.0	5.2
豚	肉	55.30	14.0	28.1	2.6
羊	肉	57.30	14.50	23.8	4.4
馬	肉	73.62	24.49	0.72	1.17
鶏	肉	76.56	20.98	微量	2.46
鱈		70.25	21.38	6.71	1.61
練 (乾燥)		10.85	68.44	13.86	6.85
鯖		72.50	21.10	4.88	1.52
鯛		77.90	17.65	3.07	1.38
鱈		84.32	14.34	0.32	1.65
鰯		75.88	21.93	0.74	1.45
鯊		76.72	21.00	0.75	1.53
鯨		75.45	21.96	1.45	1.16
鮪		71.75	15.79	10.64	1.82
鮫		73.59	24.82	0.50	1.09
えび		76.29	21.52	0.42	1.77
いか		73.14	18.83	1.28	6.75
蛤		84.12	13.19	0.81	1.88

次に植物性食糧の蛋白質の含有量は次表の通りである。蛋白質の外比較のために水分, 炭水化物, 粗油脂, 粗繊維, 灰分も併せて記載する。

植物性食糧の蛋白質含有量

成分 種類	水分 (%)	粗蛋白質 (%)	無窒素物 (炭水化物) (%)	粗油脂 (%)	粗繊維 (%)	灰分 (%)	
玄米	14.3	8.6	72.9	2.0	1.3	0.9	
精白米	14.5	7.7	75.2	0.4	2.2	0.5	
糠	11.3	13.0	41.2	15.2	6.8	12.4	
小麦	13.37	12.04	68.65	1.85	2.31	1.71	
小麦粉	11.98	9.27	76.32	1.27	0.64	0.54	
大麦	14.3	19.0	66.1	2.3	4.9	2.2	
燕麥	13.3	12.0	14.0	6.0	10.0	3.0	
大豆	9.85	34.7	27.69	18.0	7.12	4.64	
玉蜀黍	14.5	9.0	64.5	5.0	5.0	2.0	
高粱(精白)	13.1	10.5	66.39	3.62	6.28	0.11	
馬鈴薯	78.3	2.2	18.4	0.1	—	1.0	
甘藷	白	66.28	1.35	28.77	0.19	2.48	0.93
	赤	65.56	1.84	28.01	0.39	0.19	0.78
落花生	9.64	27.99	18.73	39.10	2.23	2.61	

更らに夏から秋にかけて取れる野菜の成分は次の表の通りである。

野菜の蛋白質含有量

成分 種類	粗蛋白質 (%)	粗油脂 (%)	炭水化物 (%)
なす	1.0	0.06	3.11
トマト	0.95	0.19	4.35
きゅうり	0.85	0.08	1.96
南瓜	1.41	0.38	3.83
ピーマン	9.25	13.83	32.14
かぶ	1.62	0.07	2.82
大根	0.73	0.01	3.70
キャベツ	1.75	0.23	4.05
玉ねぎ	2.37	0.15	13.39
ごぼう	1.36	0.07	25.23
そら豆(乾)	28.83	1.29	49.74
そら豆(生)	12.24	0.79	21.12
ささげ(乾)	23.56	1.78	52.26

さやいんげん	3.68	0.21	3.81
--------	------	------	------

参考のため小麦粉と鰯のなまぼしとの成分は次の通りである。

小麦粉	9.85	0.78	75.98
鰯なまぼし	32.45	8.72	—

大人1人1日の熱量(カロリー)摂取量を2400カロリーを基準とした場合に、人体に必要な栄養素を蛋白質80g、脂肪30g、炭水化物450g、とすると野菜食だけではカロリーの點から云ふと限度がある。然らば野菜食のみでどの程度までカロリーが保持出来るかの問題であるが野菜で最も多い炭水化物からカロリーを補ふとすると、かぶを約15kg、大根約11kg、馬鈴薯2.36kg、そら豆(乾)0.9kg、ささげ(乾)0.87kg、きゅうり22kgを食べねばならないことになる。一方蛋白質と脂肪とは不足する。大根、馬鈴薯、南瓜などはそれだけ食べても満腹を感じるが蛋白質や脂肪は不足となるのである。此不足は小麦粉とか鰯なまぼしなどから栄養上必要な蛋白質を補はねばならない。

野菜の内ではピーマンは蛋白質、脂肪、炭水化物の3成分とも比較的そろっている。ピーマン100gから300カロリーを摂取出来る。

そら豆、ささげなどは蛋白質に富んでいるので脂肪分を他から補ふと比較的少量ですむ。

野菜と生干鰯と小麦粉との組合せの場合の各々の割合は次の通りで限度があるわけである。

(1) 野菜と生干鰯の場合は

そら豆	1.16 kg	小鰯	4.5 尾
大根	11 kg	小鰯	12 尾
南瓜	3.4 kg	小鰯	13 尾
馬鈴薯	2.36 kg	小鰯	16 尾

(2) 野菜と小麦粉と鰯との場合

そら豆	0.75 kg,	小鰯	8 尾,	小麦粉	0.1 kg
-----	----------	----	------	-----	--------

の割合が限度である。

之等は重労働者を基準としたものであるが普通はこの3/4即ち1800 cal. で宜しいので従つて其量も3/4で宜しいのである。

次に平時に於ける日本人とアメリカ人との1日の栄養摂取量を比較すると次の通りである。

アメリカ人1日の栄養摂取量につき各種家庭に於ける調査した結果によると次の通りである。

家庭の種類		1	2	3	4
成 分					
蛋白質		74 g	89 g	82 g	88 g
脂 肪		87	115	130	149
炭水化物		398	397	390	310
熱 量 カロリー		2675	2980	2980	2930
蛋白質により 摂取する熱量	%	11	12	11	12
脂肪により 摂取する熱量	%	29.5	35	38	46
炭水化物により 摂取する熱量	%	59.5	53	51	42
動物蛋白質	%	25	39	47	66
植物蛋白質	%	75	61	53	34

日本人の平時1日の栄養摂取量は次の通りである。労働者と給料生活者につき比較する。

	勞 務 者	給料生活者
蛋白質 (g)	63	58
脂 肪 (g)	12	11
炭水化物 (g)	414	378
纖 維 (g)	6.5	6.4
灰 分 (g)	24	24
熱 量 (cal)	2013.5	1843
蛋白質より摂取する熱量(%)	12.4	12.5
脂肪より摂取する熱量 (%)	5.4	5.5
炭水化物より摂取する 熱量 (%)	82.2	82
動物蛋白質摂取割合 (%)	20.7	21

植物蛋白質割合 (%)	79.3	79
豆 蛋 白 (%)	9.1	8.7

アメリカ人の栄養摂取カロリーは2600~2900カロリーであるのに對して日本人は1800~2000カロリーにすぎない。尙蛋白質摂取量もアメリカ人は70~90gなるに對して日本人は60g前後である。脂肪に至つては90~150gアメリカ人が摂取するに對して日本人は11~12gにすぎない。炭水化物は略等しく日本人の方が多量特に勞務者に於て多く摂取している。

蛋白質より摂取する熱量はアメリカ人11~12%に對して日本人も12.5%で大體同様であるが、脂肪より摂取する熱量はアメリカ人30~46%であるのに日本人は5.5%前後であり非常に少い。炭水化物より摂取する熱量はアメリカ人40~60%であるのに對して日本人は82%で非常に多い即ち日本人は炭水化物によつて主として熱量を得ている。又蛋白質の種類についてはアメリカ人は上流家庭ほど動物性蛋白質を摂取し次第に其割合を増加し植物性蛋白質は減じている。之れに對して日本人は動物性蛋白質約21%に對して植物性蛋白質は79%である。日本人の食糧中には豆蛋白質の摂取量が多く、味噌、醤油、納豆、豆腐など何れも豆蛋白質で約9%に當つている。

日本人の必要最低カロリーは1日1800カロリーであるが配給量では約1200~1400カロリー或はそれ以下で、配給量を1200カロリーとすると補給量は600カロリーである。この600カロリーを補ふには

甘 藷	476.2 g	大 根	3525 g
馬 鈴 薯	637.5 g	里 芋	1162 g
押 麥	1.8 合	米	1.3 合
落 花 生	0.8 合	小 麥 粉	172.5 g
砂 糖	150 g	鱈	394 g

を摂取せねばならない。こんなにやく、寒天はあまりカロリーはない。

以上はカロリーの上での栄養の問題であるが、蛋白質に就いて論ずると、蛋白質は人間が生存していくに1日に50~100g平均75g必要で之れを摂取しないと生活していけないのである。然も蛋白質の種類によつて栄養に適する

ものと栄養に適しないものがある。それで栄養に適するものを攝取せねばならない。例へば単一の蛋白質で發育に適する蛋白質は次の通りである。

牛乳中にある蛋白質のカゼイン (Casein)

同じく牛乳中にある蛋白質のラクトアルブミン (Lactalbumin)

卵黄中にある蛋白質のオボビテリン (Ovovitellin)

卵白中にある蛋白質のオバルブミン (Ovalbumin)

棉實中にある蛋白質のグロブリン (Globulin)

小麦の中にある蛋白質のグルテン (Glutenin)

大豆の中にある蛋白質のグリシニン (Glycinin)

麻の蜜の中にある蛋白質のカンナビン (Cannabin)

などである。

又単一の蛋白質で發育に適しないものは次の通りである。

玉蜀黍の中にある蛋白質のツェイン (Zein)

そら豆の中にある蛋白質のフェゼオリン (Phaseolin)

大麦の中にある蛋白質のホルデイン (Hordein)

小豆の中にある蛋白質のレグミン (Legmin)

小麦及びライ麦の中にある蛋白質のグリアチン (Gliadin)

そら豆の中にある蛋白質のヴィグニン (Vignin)

大豆の中にある蛋白質のレグメリン (Legmelin)

などである。

かくの如く蛋白質の種類によつて栄養價の相違する原因は何によつて起るかといふことであるが、其原因は各種蛋白質を組立てている成分であるアミノ酸の種類と分量とによるのである。

動物性食糧蛋白質の成分は次の表の通りである。

動物性食糧蛋白質の成分

蛋白質の種類 成分 (アミノ酸)(%)	牛乳アルブミン (Lactalbumin)	卵アルブミン (Eggalbumin)	カゼイン (Casein)	ヴィテリン (Vitelin)	牛肉 (組織蛋白質)	鶏肉 (組織蛋白質)	魚肉 (かかれい) (組織蛋白質)
グリシン	0.4	1.7	3.6	0.8	2.1	0.7	0.0
アラニン	2.4	2.2	1.9	0.8	3.7	2.3	?
ヴァリン	3.3	2.5	7.9	1.9	0.8	?	0.8
ロイシン } イソロイシン }	14.0	10.7	9.3	9.9	11.7	11.2	10.3
セリン	1.8	?	0.5	?	?	?	?
フェニルアラニン	1.3	5.1	5.0	2.5	3.2	3.5	3.0
チロシン	1.9	3.2	4.5	5.0	2.2	2.2	2.4
トリプトファン	2.7	1.3	2.2	1.2	1.3	+	+
シスチン	2.6	1.3	0.2	1.2	1.6	-	-
メチオニン	2.3	4.5	3.1	2.6	3.7	-	4.0
プロリン	3.8	4.2	5.7	4.2	5.8	4.7	3.2
オキシプロリン	-	-	2.1	-	-	-	-
アスパラギン酸	9.3	6.1	4.1	2.1	5.9	3.2	8.0
グルタミン酸	12.9	14.0	21.0	12.9	13.4	16.5	13.7
オキシグルタミン酸	10.0	1.4	10.5	-	-	-	-
アルギニン	3.0	5.4	3.9	7.8	7.5	6.5	6.3
ヒスチジン	1.5	12.6	11.8	1.2	14.4	16.9	2.5
リジン	8.1	5.0	6.3	5.4	7.6	7.2	16.2
アンモニア	1.3	1.2	1.6	1.2	1.1	1.7	22.6
							16.4
							7.5
							1.3

又植物性食糧蛋白質の成分は次の通りである。

植物性食糧蛋白質の成分

蛋白質の種類 成分 (%)	リコシニン (Lecocinine) (小麦アルブ) ミン)	エデスチン (Edestin) (麻)	グリシニン (Glycinin) (大豆グロ) リン)	グリアチン (Gliadin) (小麦蛋白質)	ツェイン (Zein) (玉蜀黍蛋白質)	グルテリン (Glutelin) (小麦蛋白質)
グリシン	0.9	1.7	1.5	0.5	0.0	0.9
アラニン	4.5	3.6	-	2.0	9.8	4.7
ヴァリン	0.2	5.6	0.7	3.3	1.9	0.2
ロイシン } イソロイシン }	11.3	8.1	8.5	6.6	2.5	6.0
セリン	?	0.3	-	0.2	1.0	0.7

アミノ酸	3.8	3.9	3.9	2.4	5.0	2.0
フェニルアラニン	3.8	3.9	3.9	2.4	5.0	2.0
チロシン	3.3	4.3	1.9	3.3	5.9	4.6
トリプトファン	+	3.5	1.7	1.1	0.2	1.6
シスチン	—	1.3	1.1	2.1	0.9	1.8
メチオニン	—	2.2	1.8	2.0	2.2	—
プロリン	3.2	4.1	3.8	10.3	8.4	4.2
オキシプロリン	—	2.0	—	—	0.8	—
アスパラギン酸	3.4	10.2	9.4	0.8	1.8	2.0
グルタミン酸	6.7	19.2	18.5	43.0	31.3	25.7
オキシグルタミン酸	—	0.0	—	7.7	2.5	—
アルギニン	5.9	15.8	5.1	2.9	1.6	4.7
ヒスチジン	2.8	11.5	2.1	20.1	1.4	9.2
リジン	2.8	2.2	2.7	0.6	0.0	1.9
アンモニア	1.4	1.9	2.6	4.1	3.6	4.0

蛋白質の栄養価は蛋白質中に含まれているアミノ酸の量の多いか少ないかによつて判断するのが一つの標準とされている。それで動植物性食糧蛋白質中の全窒素百分中の各アミノ酸窒素の量は次の表に示す通りである。

動物性食糧蛋白質の全窒素百分中の各アミノ酸窒素の量

動物蛋白質	アルギニン 窒素 (Arginine N) %	ヒスチジン 窒素 (Histidine N) %	リジン 窒素 (Lysine N) %	合計
鶏肉蛋白質	11.10	8.45	9.81	29.36
鱈肉蛋白質	14.46	5.86	10.79	28.31
鯨肉蛋白質	12.44	5.56	10.31	31.11
鱈肉蛋白質	12.43	3.59	9.25	25.27
鯛肉蛋白質	14.76	4.64	8.35	27.75
えび肉蛋白質	14.01	4.33	10.03	26.39
いか肉蛋白質	16.00	3.72	8.05	27.77
牛乳蛋白質カゼイン	9.36	6.55	9.46	25.37
牛乳蛋白質アルブミン	7.56	4.44	12.54	24.54

植物性食糧蛋白質の全窒素百分中の各アミノ酸窒素の量

植物蛋白質	アルギニン 窒素 (Arginine N) %	ヒスチジン 窒素 (Histidine N) %	リジン 窒素 (Lysine N) %	合計
米蛋白質	17.69	5.39	4.90	27.98
糠蛋白質	18.05	5.85	5.41	29.31
小麦蛋白質グルテン	12.53	3.87	4.04	20.44
大麦蛋白質ホルディン	7.61	5.57	0.51	13.69
大豆蛋白質グリシニン	14.18	3.26	3.72	21.16
豆腐	13.09	6.87	9.03	28.99
落花生蛋白質アラヒン	23.77	2.78	5.22	31.77
馬鈴薯蛋白質グロブリン	8.34	4.33	2.80	15.47

又動植物性食糧蛋白質中の全アミノ酸窒素量の和は次の通りである。

動物性蛋白質	アミノ酸窒素量 の和 %	動物性蛋白質	アミノ酸窒素量 の和 %
牛肉蛋白質	4.42	鯨肉蛋白質	4.28
馬肉蛋白質	5.54	鱈肉蛋白質	4.18
鳥肉蛋白質	4.82	かに	4.59
鱈肉蛋白質	4.28	いか	5.55
鯨肉蛋白質	4.25	貝柱	4.03
鶏肉蛋白質	6.22	牛乳カゼイン	3.49

植物性食糧蛋白質中の全アミノ酸窒素量の和は次の通りである。

植物性蛋白質	アミノ酸窒素量 の和 %	植物性蛋白質	アミノ酸窒素量 の和 %
精白米蛋白質	4.26	大麦蛋白質ホルディン	0.77
糠蛋白質	4.60	小麦蛋白質グリシニン	1.00
大豆蛋白質グリシニン	3.95	小麦蛋白質グルテン	2.05
豆腐	4.64	玉蜀黍蛋白質フェイン	0.49

高分子の蛋白質は消化器によつて小分子のポリペプチド (Polypeptide) 或はアミノ酸無水物 (Amino acid anhydride), 或はジケトピペラジン (Diketopiperazine) に更らにアミノ酸にまで消化分解せられて腸壁から、そのうちの必要なるアミノ酸を選擇的に吸収して血液によつて體組織に運ばれ、夫々

の體組織に適する蛋白質に再び合成せられるのである。消化器に於ける蛋白質の消化せられる順序の概略は蛋白質は先づ胃液中の酵素ペプシン (Pepsin) によつてペプトン (Peptone) となり、更に腸の中の酵素トリプシン (Trypsin) によつてポリペプチドとなり、尚腸中のエレプシン (Erepsin) によつてアミノ酸となるものである。

要するに動物の體蛋白に類似する蛋白を食物として攝取するとアミノ酸の無駄になるものが少く最もよく利用せられて體蛋白をつくるのである。食物中の蛋白と體蛋白を構成しているアミノ酸の種類と分量が同じであると蛋白の利用せられる割合即ち栄養價は高いのである。

尚又 10 何種かの純粹のアミノ酸の混合物ばかりで栄養を保持することが出来ることが證明せられている。従つてアミノ酸の種類と分量とが適當であるとそのアミノ酸の混合物は蛋白質の代りとなり得るものである。よつて食物中の蛋白質、胃や腸で消化、分解せられて大部分アミノ酸となつて吸収せられて、體内で再びその動物體特有の蛋白質に組立てられるものであるといふ學説が證明せられているのである。

6. 動植物性蛋白質の栄養價の比較

前節に於て述べた通り元來蛋白質は酸、アルカリ、酵素などの作用によつて分解を受けて、最後の分解生成物として約 40 數種のアミノ酸が得られるのである。尙未發見のものもある筈である。消化器内に於ても同様な分解作用が行はれて、アミノ酸が體内に吸収せられ各組織に達するのである。而して多くの蛋白質は之等のアミノ酸を大抵含んでいるが其量に於ては相違がある。又或種の蛋白質は之等のアミノ酸の中で缺けているものもある。

従來栄養上食糧中の蛋白の量に就いて考えられていたが現今の學説では蛋白質の質即ち蛋白質分子を構成している成分について考慮せられるようになった。即ち各蛋白質は其栄養價に相違がある。例へば牛肉蛋白、魚肉蛋白、牛乳蛋白、大豆蛋白、落花生蛋白などは其の栄養價は高いが、ツェイン (玉蜀黍蛋

白)、ゼラチンなどは栄養價が低い。然らば如何なるアミノ酸が栄養上必要であるかといふに、シスチン、トリプトファン、リジン、アルギニン、ヒスチジン (後の 3 種のは鹽基性アミノ酸)、チロシン或はフェニルアラニン、トレオニンなどはそれである。故に之等のアミノ酸を通常栄養上必要なアミノ酸と稱せられている。

動植物性蛋白質の食糧としての栄養價を比較するには以上述べた栄養上必要なアミノ酸の諸種蛋白質中に於ける含有量を比較するのは一つの方法である。現在に於て蛋白質中のアミノ酸の分離法はエミル・フィッシャー (Emil Fischer) のエステル法による分離の方法、デーキン (Dakin) の電解透析法などがあるが未だ完全なりと云い難いので絶対的のものではないが相互關係の比較はすることが出来る。通常の動植物性食物中の主なる蛋白質に就いてこの必要なアミノ酸の含有量を示すと次の通りである。

動物性蛋白質	シスチン %	トリプトファン %	リジン %	アルギニン %	ヒスチジン %	チロシン %	トレオニン %
牛肉蛋白	1.6	1.3	7.6	7.5	1.8	2.2	3.14
魚肉蛋白	1.3	1.3	7.5	6.4	2.6	2.4	2.90
貝肉蛋白	—	存在	5.8	7.4	2.0	2.0	(いわし)
鶏肉蛋白	—	存在	7.3	6.5	2.5	2.2	3.4!
以上 4 種の肉蛋白の平均	1.5	1.3	7.1	7.0	2.2	2.2	3.15
牛乳カゼイン	0.2	2.2	6.0	4.8	2.6	4.5	3.88
卵アルブミン	0.9	2.3	2.1	2.1	0	1.1	3.84
卵ウイテリン	0.8	2.4	4.8	7.5	1.9	3.4	2.43
卵蛋白の平均	0.9	2.4	3.5	4.8	1.0	2.3	3.13
肉、牛乳、卵蛋白の平均	1.0	1.9	5.9	6.0	1.9	2.5	3.28
ゼラチン	0.2	0	2.8	7.6	0.4	0	1.23
全平均	0.6	1.6	5.5	6.2	1.7	2.2	2.55

植物性蛋白質

オリゼイン (米蛋白)			0.9	1.6	0.8	0.5	
グルタニン (小麦蛋白)	1.6	1.7	2.2	4.7	1.8	4.3	
グリアヂン (小麦蛋白)	1.8	1.1	0	3.4	1.7	3.4	

ホルデイン(大麥蛋白)	1.6	1.1	0	2.2	1.3	1.7
以上4種穀類蛋白の平均	1.7	1.3	0.8	3.0	1.4	2.5
グリシニン(大豆蛋白)	1.1	1.7	2.7	5.1	1.4	1.9
アラヒン(落花生蛋白)	1.1	0.9	5.0	13.5	1.9	5.5
エデスチン(麻實蛋白)	1.0	2.5	1.0	11.7	1.1	2.1
以上3種の含油種子蛋白の平均	1.1	1.7	2.9	10.1	1.5	3.2
穀類, 含油種子蛋白の平均	1.4	1.3	1.7	6.0	1.4	2.8
ツェイン(玉蜀黍蛋白)	0.9	0	0	1.9	0.9	3.6
全平均	1.3	1.1	1.5	5.5	1.3	2.9

上表に於て動物性蛋白質中牛肉, 魚肉, 貝肉, 鶏肉などの肉蛋白, カゼイン, 卵蛋白などを構成している栄養上必要なるアミノ酸の平均含有量と植物性蛋白質中, 大豆蛋白, 落花生蛋白, 麻實蛋白などの含油種子蛋白の該アミノ酸の含有量とを比較するにリジン含有量に於て後者に於ては前者の約1/2であるが其他のアミノ酸の含有量に於ては略等しくアルギニンに於ては却つて後者の方が含有量が多い。又米, 小麥, 大麥等穀類の蛋白質の該アミノ酸含有量を比較するにリジンとアルギニンなどの鹽基性アミノ酸に於て其含有量は後者著しく少く, 其他のアミノ酸に於ては幾分後者に於て含有量は少いが, 著しい差は認められない。即ち蛋白質を構成している栄養的アミノ酸より論ずると茲にあげたる如き含油種子蛋白質は總括して肉, 牛乳, 卵蛋白に比較して栄養上格別に劣ることがないのである。穀類蛋白は稍劣る數字を示している。動物蛋白中ゼラチン及び植物性蛋白中玉蜀黍蛋白ツェインは栄養價極めて低い數字を示している。

動植物性食糧蛋白質中の全窒素に對するアルギニン窒素, ヒスチチン窒素, 及びリジン窒素などの鹽基性アミノ酸窒素の%を示して比較することは第5節に於て示した表によることとする。

該表に於て示す如く鹽基性アミノ酸窒素の含有量に於て米蛋白, 大豆蛋白, 豆腐, アラヒン(落花生蛋白)などの植物性蛋白質はほぼ魚肉, 鶏肉などの動物性蛋白質に等しく, ホルデイン(大麥蛋白), グリアチン(小麥蛋白)などの

植物性蛋白質は上記の動物性蛋白質に比べて著しく劣るのである。

鈴木梅太郎, オスボーン, ブリーフ・ジョーンなどの諸氏の種々の蛋白質に就ての動物試験の結果によると牛肉, 鶏肉, 魚肉, 貝肉などの肉蛋白は最も栄養價高く, 落花生, 大豆, 小麥胚, 米胚, 野菜, 精白米, 棉實などの植物性蛋白質は之に次ぎ, 燕麥, 小麥, 大麥, ライ麥などの植物性蛋白質は其次に位する。而して小麥粉, グルテン(小麥蛋白), 玉蜀黍, 高粱, 馬鈴薯などの植物性蛋白及びゼラチンの様な動物性蛋白質は最も劣つている。

以上の栄養價比較の動物試験並に蛋白質を構成する栄養上必要なるアミノ酸の含有量から考察するに動物性蛋白質は植物性蛋白質に比し其栄養價は一般に優れていることがうかがはれるのである。而して植物性蛋白質に於ても含油種子, 米胚, 小麥胚などの蛋白質の栄養價は比較的高い。動植物性蛋白質の數字的に正確なる栄養價の比較は困難なるも栄養價の比較的優れた植物性蛋白質は大體に於て栄養價の高い肉蛋白, 牛乳, 卵などの動物蛋白の70—90%位に相當している様に思はれる。

以上述べたる蛋白質の栄養價より論ずると吾人は栄養價の高い動物性蛋白質を攝取するに努むるは勿論必要である。而して又經濟的方面より考慮すると比較的價格の低廉なる栄養價高い植物性蛋白質なる含油種子, 米胚, 小麥胚などの蛋白質を攝取して其蛋白に缺乏しているアミノ酸をその量だけアミノ酸の形で補充するも一つの方法であり又一部を栄養價の高い動物性蛋白質で補ふも又一方法である。胚芽米はビタミンを含む點よりも又其蛋白質の栄養價の大なることから考えるも優秀である。又小麥粉の製品である菓子, パン, 麵類などの中の小麥蛋白質の栄養價を補ふために栄養價の高い動物性蛋白, 大豆蛋白, 落花生蛋白などを混入して栄養價を高めるのは國民保健上大いに必要なることである。鱈フィッシュミール, 大豆粉, などを混入するは意義があり, 大いに奨励すべきである。之等蛋白質の混入により製品の形態の變ずるは原料の配合により又其他の條件により解決し得るものである。形よりも其の品質上の向上, 従つて栄養價を高める方が現下の食糧事情, 國民の健康保全上必要であることを

痛感するのである。之等の蛋白質の混入は蛋白質の栄養上の理論より考へ大いに奨励すべきである。要は一般の人々が蛋白質の栄養價に対する理解に存することである。

要するに蛋白質の量に就てのみ考慮すべきでなく、近年の化學の進歩により蛋白質を構成している成分即ちその質に就いて考慮すべきであり、此見解に基づいて動物性蛋白質と植物性蛋白質の栄養價を比較したのである。

7. アミノ酸液の製造法

アミノ酸醬油製造の原料としては蛋白質を含んでいる原料は種々なものを使用せられるが普通に使はれるものは植物性蛋白質源としては脱油大豆、小麦蛋白質、ふすま、棉實粕、落花生粕、糠、コブラ粕、蓖麻子粕、その他大麥、玉蜀黍、などがある。又動物性蛋白質源としては鰯、鱈、鯨、鯨其他の魚の肉蛋白質、蛹の蛋白質、血粉などが使用せられるが現在の如き食糧不足の時に當つては種々と手に入る蛋白質源を、夫々の地方で得られるものを使用している状態である。

油を含んだ原料例へば大豆、棉實、落花生、糠、コブラなどはなるべく多量の油脂を採取した残りのものを使用するのが合理的であり、油脂の資源の乏しい目下の日本の現状から油の含有量の少ない脱油粕を使用することが望ましい。又その様に當局に於ても指導すべきである。近頃アメリカの脱油大豆粉が一般家庭に配給せられているが之れをアミノ酸醬油の原料にまわすことはその脱油大豆中に含まれている油の損失となつて面白くない。何となればアミノ酸醬油はその中の蛋白質を利用するを目的としているからである。その他の原料も油の含有量の少ないものを選ぶべきである。味噌製造原料とするはよい。

アミノ酸醬油製造の原料として脱油大豆は最も優良なものである。満洲大豆は特に世界的に有名であるが、現在は輸入がなく、日本内地の生産は少く味噌、醬油の原料としても少く困つている状態である。アメリカに於ける大豆の生産並に大豆に対する関心は非常なもので現在では満洲に於ける生産を凌駕している状況である。大豆中の蛋白質含有量は 37—38% であるが脱油大豆中には

45% となり、更に精製脱油大豆中には 50% 以上となり有力なる蛋白質資源即ちアミノ酸醬油の原料である。大豆蛋白質はグリシニンが主で其他グロブリン、レグメリン、プロテオースなどが含まれている。

棉實粕中の蛋白質含有量は平均して約 43% で其含有量は大豆粕に次ぐ。棉實蛋白質の一部はエデスチンである。落花生粕の蛋白質含有量は初から莢を除いて搾油した粕中には 45% を含み脱油大豆と略匹適する。落花生蛋白質はアラヒン、コンアラヒンが主である。

コブラ粕中の蛋白質含有量は 20—29% である。普通の壓搾粕中には脂肪は 10—13% 含まれている。コブラが輸入せられ油脂の原料となつた残渣は利用できる。

小麦蛋白質を利用するには大抵小麦粉からグルテンを分離してグルタミン酸ソーダを製造した残液をアミノ酸醬油の原料としている。グルタミン酸ソーダ製造原料としてはカナダ産の蛋白質含有量の多い小麦が最もよい。それに次いで、コーカサス、北滿、北海道産のものが適している。小麦蛋白質は主にグルテニン、グリアチン、グロブリン、リュコシンなどが含まれている。小麦中の蛋白質含有量は 11—14% である。

玉蜀黍中の蛋白質含有量は 9—10% でその種類はツェイン、グルテリン、グロブリン、アルブミンなどである。その中ツェインと、グルテリンとは全蛋白質の 70% あまりを占めている。

蓖麻子粕は乾物中に約 30% の蛋白質を含む。その蛋白質中には有毒なる蛋白質であるリチン(Ritin)を 1.5% 含む、尙有毒なるアルカロイドであるリチニン(Ritinin)を 0.2% 含む。このリチンは 100°C に加熱すると無毒となり、更に約 20% の鹽酸で 10 時間加熱分解すると有毒成分も分解を受け生成せられたアミノ酸醬油は全く無害であることが後藤格次博士によつて證明せられた。

動物性蛋白質原料として鱈、鰯、鯨、鯨其他の魚及びフィッシュミールなどの魚肉蛋白質、蛹などが用いられるが之等の蛋白質はチアミノ酸を多く含んでおり、栄養上有効である。悪臭のない製品をつくるには臭氣の點は特に考慮を

要し特別の處置を講ずる必要がある。

蛋白質の分解用として使用せられる分解剤は鹽酸で工業的には鹽酸と硫酸とが主に用いられるが特に鹽酸が一般に使用せられ便利である。

鹽酸は合成鹽酸が最も適している、普通の鹽酸も使用せられる。合成鹽酸は食鹽水を電解して鹽素を造り、その鹽素ガス中で水素ガスを燃焼して化合させて製造するのである此反應は發熱反應で爆發を伴ふ。此鹽酸は純粹であるのでアミノ酸醬油、グルタミン酸ソーダ製造用には最もよい。普通鹽酸は食鹽に55°Bé以上の濃硫酸を作用させて製造するものである。

尙特殊の鹽酸原料として頁岩粗軟蠟を鹽素化して合成潤滑油（汽筒油）を製造する際に蠟の鹽素化のときに發生して來る鹽酸ガスを水に溶解して35%の濃鹽酸を造り蛋白質原料を分解して、アミノ酸液、グルタミン酸ソーダを造る方法もある。鹽素は食鹽の電解により發生する鹽素を使用するのであるがパラフィンの鹽素化によつて發生してくる鹽酸は幾分、純粹の合成鹽酸と異り不純物の混入が心配せられたが大したこともないようである。

又普通鹽酸は砒素、錫、セレン、硫黄、鐵、アルミニウム、カルシウムなどの不純物が含まれてくる心配があるが之等の不純物は食品工業に有害にならない様に除く必要がある。

蛋白質含有原料を酸分解して之れを中和するにはアルカリが必要である。アルカリとして普通に使用せられるものはソーダ灰即ち炭酸ソーダ、苛性ソーダ、石灰などである。工業的の製造上から炭酸ソーダが最も多く使用せられる。

炭酸ソーダはルブラン法或はソルベール法で製造せられる。アミノ酸醬油製造用炭酸ソーダはソルベール法によつて造つたものの方がルブラン法によつて造つたものよりも純粹で適している。

石灰は天然産の石灰石を焼いて生ずる生石灰に水を注ぎ消石灰（ Ca(OH)_2 ）としてこれを粉砕して使用する。

アミノ酸液の製造法としては大別して3種ある。第一の方法は蛋白質含有原料を鹽酸主に鹽酸で分解した液を使用するもので、特にグルタミン酸ソーダを

採取しないそのままのものを製造する方法で第二の方法はグルタミン酸鹽酸鹽を採取した殘の液即ち廢液とか母液とかと稱するものを原料として製造したアミノ酸液である。第三の方法は其他の方法である。

アミノ酸醬油の第一の方法は普通の製造法であつて以上述べたような蛋白質を含む原料を約18—20%の鹽酸特に合成鹽酸で分解するがよい、合成鹽酸は大抵35%位の濃度であるからこれを稀薄して20%位の濃度にして使用する。普通原料に對して20%の鹽酸を1.0—2—3倍添加して分解する。其鹽酸の量は原料中の蛋白質の量或は分析によつて鹽素を測定しておき尙目的の製品中の鹽素量に合格する様に計算するのが合理的である。普通には2倍位を使用する。勿論實際には多少變化することがよいのである。

蛋白質原料の分解罐は實驗室では硝子フラスコが用いられているが小規模で大量の製造は出來ない。大規模に使用する分解罐は以前はフェロシリカ、アリロン、デュリロンなどの耐酸鐵容器が考えられた、其他土器、陶器など特別の耐酸陶器も普通に使用せられるものであるが何れも耐久力がない。尙鐵製の罐の内部を特殊の耐酸性のゴムライニングを施したものが最も耐久力もあり優秀である。型は陶器製のものはポット状のものが普通である。

分解方法には常壓に於て直接、間接、加熱法、直接加熱空氣吹込法、直接蒸氣吹込法、加壓下に於て間接加熱法、直接蒸氣吹込法など種々の方法がある、何れの方法がよいかは工場の規模の大小、工場の位置などによつて決定すべきである。鹽酸で分解する場合には鹽酸ガスを吸収して外に出さない様な設備をする必要がある。

小規模に行ふには耐酸陶器製のポット型釜を用い外側には油、砂、鹽、水、加熱空氣を入れて間接に加熱して材質を害さない様につとめるのである、内容は1石位のもので原料裝入口の横に分解の際發散する鹽酸の脱臭裝置を付けておく。次に御影石で大小任意の大きさに組み合せた四角型の釜で1—10石にして小規模にも大規模にも何れにも適する。蒸氣を瑛瑛引き鐵管に通じて原料を間接に加熱する。分解と同時に煮詰めることも出来るから第8節に述べるグル

タミソ酸ソーダ製造の場合にも適する。此式では 20 年も耐久性がある。

加圧下に於ける直接蒸気吹込分解罐は 15 石 (1.5 トン) 位の容量が普通であつて外部は鐵製で内側には耐鹽酸のゴムライニングを施したもので、耐酸性であり又耐熱性である、時々ゴム張りの一部を修理すればよく、大量生産には能率よく行はれる。蒸気は吹込管を通じて内部より吹込み、特別の攪拌パッキングをそなえた攪拌棒で内部を攪拌することが出来る。原料を仕込口より入れ、下部の取出口から取出す。分解温度は 120—140°C で 130°C 迄は安全に分解が行はれる。分解時間は 10 時間位である。此ゴム張り分解釜は 1 ヶ年位連続的使用に耐える。

先づ分解罐に鹽酸の 20% 濃度のものを入れ、次に蛋白質原料を入れて均一にして砂皿、油浴などで徐々に加熱する。常壓での加熱温度は鹽酸 10% 以上で 100—105°C, 15 時間煮沸して分解するのである。又 1 氣壓加圧下では鹽酸濃度 15% にて 10 時間位である。分解する際逆流冷却器を附して濃縮する鹽酸を元の分解罐にもどす。かく分解すると原料中の蛋白質は加水分解を受けてプロテオース、ペプトン、ペプチドなどの中間生成物を経て遂に終局の生成物である各種のアミノ酸の混合物が製造せられる。このアミノ酸混合物の液は濃黒褐色で鹽酸のにおいが強い。之れに炭酸ソーダ又は苛性ソーダを加えて中和する又或る場合には消石灰を使用することもある。この場合は炭酸ソーダ又は苛性ソーダの代りに一部を消石灰で置き換えるのである。この中和原液を濾過してフミン物質を除いたアミノ酸の混合液を得るのである。之れを普通にアミノ酸液と稱している。或はアミノ酸醬油とも稱せられている。かくして得たアミノ酸液は原料の中の蛋白質の種類によつても異なるが、グリシン、アラニン、ロイシン、ヴァーリン、アスパラギン酸、グルタミン酸、オキソグルタミン酸、チロシン、フェニルアラニン、アルギニン、ヒスチチン、リジン、シスチン、その他のアミノ酸を含んでゐる。ある種の原料を用いると之等のアミノ酸を全部含んでいるが又ある種のものはその内の數種のアミノ酸を含んでいるものもある。動物性原料と植物性原料とではアミノ酸を含む種類が異なる。

又グルタミン酸鹽酸鹽を造るために小麦の麩素或は大豆蛋白質を加水分解して得た濃縮加水分解液を放冷し、濾過してグルタミン酸鹽酸鹽を結晶析出させて得た濾液をアミノ酸原液とも稱せられ之れを苛性ソーダ或は炭酸ソーダで中和し、濾過してアミノ酸液とする。之れを濃縮するとロイシン、チロシン、フェニルアラニンなどが得られ残液は味液となる。

アミノ酸液は分解剤として使用した鹽酸がソーダで中和されて食鹽が自然に出来ている。即ち鹽辛い調味料であるため醬油の代用となつてゐるが何分特殊なアミノ酸臭とも稱せられる臭氣があるのが醬油と異なる所である。

そこでこのアミノ酸臭を除く方法に種々の工夫考案がある。即ち其一例として、かくして得たアミノ酸液に麩を加えて短期間醗酵させて醬油のにおいを附ける方法もある。しかし本當の最上醬油の如きものは得られない。但し短時間に小規模でも出来上るので目下は盛に造られている。

第二の方法はグルタミン酸鹽を採取した母液からアミノ酸液を造る方法である。小麦グルテンよりグルタミン酸鹽酸鹽を結晶析出した母液の成分は次の如きものである。

アミノ酸	100 cc 中の g 數	アミノ酸	100 cc 中の g 數
グルタミン酸	0.7	アルギニン	2.0
ロイシン	4.1	ヒスチチン	0.8
チロシン	2.0	リジン	0.5
フェニルアラニン	1.8		

又玉蜀黍蛋白質よりグルタミン酸鹽酸鹽を採取した母液の成分は次の通である。

アミノ酸	100 cc 中の g 數	アミノ酸	100 cc 中の g 數
グルタミン酸	0.3	アルギニン	1.8
ロイシン	19.5	ヒスチチン	0.8
チロシン	3.5	リジン	0.0
フェニルアラニン	6.5		

アミノ酸液の母液を濃縮して、ロイシン、チロシン、フェニルアラニンを分離し、之等から各種の誘導體が生成せられ、醫藥品その他種々の製品が造ら

れる。

例へばロイシン¹⁾よりはカルモチンと同様な麻酔剤である5・アリル・5・イソブチルバルビツール酸が造られ。チロシンよりは甲状腺症醫藥となるヨードチロシン・スルホン酸の鹽類が合成せられる。又チロシンより血壓降下劑²⁾となる鹽酸・β・パラオキシ・フェニル・エチル・アミンを合成し得る。フェニルアラニンよりは血壓上昇劑であるβ・フェニル・エチルアミンが合成せられる。之等は其一例にすぎない。その他種々の醫藥品が合成せられる。

之等のアミノ酸を分離した味液はグルタミン酸の他、アルギニン、ヒスチチン、リジンなどの營養になる成分を含んでおりアミノ酸醬油の原料となる。

この母液の比重、全窒素、鹽酸の量の一例は次の如くである。

ボーマ (比重) は 29—31, 全窒素は 7.7—7.9 g (100 cc 中), 鹽酸は 23.7—24.5 g (100 cc 中) である。

母液よりヒューマス物質を分離するには先づ鹽酸を真空蒸溜にて回収したものの或は回収しないそのままの液に炭酸ソーダを加えて中和して pH 4.5, 比重 23°Bé とすると、ヒューマス物質は沈降してくる。之を濾過機で濾過する。此濾液は醬油色を呈し透明であるが鐵分が溶解しているので之を除く必要がある。鐵を除くには一般に硫化ソーダ, 黄血ソーダ, 磷酸ソーダなどが使はれている。

此液にはロイシン, チロシンが含まれているので pH 4.5 にすると両者は結晶析出する, 次に pH 2.5 に於て 25—28 Bé にて冷却すると大きな結晶のロイシンが析出する。濾液を pH 5 にして放置すると細い結晶が析出する。此結晶を濾過するとロイシン, チロシンは除去せられる。此濾液はチアミノ酸液で營養に富み醬油の味と似ているが, アミノ酸臭ともいふ分解臭がある。この臭氣を除くことが種々工夫せられ困難な點である。

アミノ酸臭を脱臭する方法として種々の脱臭劑が使用せられ, 又アミノ酸液

1) 金尾清造, 鈴木一夫, 日本特許第 127064 號, 昭 13, 10 月

2) 金尾清造, 日本特許第 111775 號, 昭 10, 7 月

を酸酵して醬油香氣を與えるとか, 或は糖分を酸性状態に於て加えて糖分を含ませ, アミノ酸臭と糖分との結合をはかり臭氣を變化して脱臭する方法などが考案せられている。この様にして脱臭して製造したものがアミノ酸醬油と稱せられて市販せられている。尙伊澤仁氏の研究によると脱色炭によつて同液を白色になる迄處理すると全く無臭, 淡白な味の液體調味料を得ている。此液體調味料は白色無臭で味噌, 醬油, 佃煮, かまぼこの調味に使用せられるといふ。

グルタミン酸鹽の母液を脱臭精製したアミノ酸液の全窒素含有量の一例は 3.68%, アミノ窒素 1.9%, 食鹽 19.8%, pH 6.1 で香は稍分解臭あるのが缺點である。粘度は天然醬油と同様である。

グルタミン酸鹽母液の加工法に種々あるが兒玉眞造氏の方法は, この母液にて魚粕, フィッシュミールや干魚を煮出した汁に, ヒューマスを添加し, 加温して搾ると醬油類似品が得られる, 之れが調味液となる。香氣もよく營養にもなる。

含糖アミノ酸とはグルタミン酸鹽酸鹽の母液の精製液に糖分を添加した液である。

今市販品含糖アミノ酸の 1, 2 の例を示すと次の通りである。

	全窒素 %	アミノ 窒素%	食鹽 %	エキス %	糖分 %	°Bé	pH
1	2.6	1.7	20.4	21.1	1.5	25	4.8
2	1.5	1.2	19.8	15.1	6.3	23	4.8

著者は¹⁾鹿園直治氏と共にグルタミン酸鹽酸鹽母液からアルギニン, ヒスチチン, リジンなどの營養上必要なるアミノ酸を一所に分離することの研究を行つた。即ち精製脱油大豆を原料とするグルタミン酸鹽製造の殘液を用いて酸性白土によるアミノ酸の吸着を行つた。原液よりアミノ酸を吸着させるに必要な酸性白土の量を決定し, 全窒素, アミノ窒素及び非アミノ窒素の吸着量から判斷して酸性白土は蛋白質の加水分解によつて生成するアミノ酸の混合物中からチアミノ酸を選択的に吸着することを認めた。原液を薄める割合及び酸性白土を乾燥温度の窒素吸着量に及ぼす影響は原液を水にて薄めるに従い, 吸着量

1) 東工試報, 昭 10, 30, 4 號, 日本特許第 106077 號

は減少するが著しい影響なく、乾燥温度 110°C 以下では酸性白土の窒素吸着量は殆んど等しく、160°C 前後で乾燥した酸性白土の吸着量は却つて減少する。大豆蛋白質の加水分解物中から酸性白土によつてチアミノ酸を選択的に吸着することを定量的に証明した。即ちチアミノ酸態窒素は 86% 吸着せられ、次にフミン態窒素 63% でモノアミノ酸態窒素は最も吸着せられることが少く 20% である。

グルタミン酸製造の母液よりアミノ酸を豫め酸性白土に吸着させておき、種々の鹽基性物質で以て、或は無機鹽類などでアミノ酸を溶出して回収を試みた。其結果水酸化カルシウムが最も適當である。水酸化カルシウムによる吸着アミノ酸の溶出に於て水酸化カルシウムの添加量、溶出時間、溶出温度及び添加する水量の溶出量に及ぼす影響は水酸化カルシウムをアミノ酸吸着白土に對して 7% 以上添加すると一定となり、時間及び温度は殆んど影響がない。しかし溶出する量は水分量により著しい影響をうける。水酸化カルシウムに食鹽を加えると水酸化カルシウムの場合よりも溶出する量を増やすことが出来る。食鹽添加量を増すと共に溶出量は増加するが一定の限度がある。炭酸ソーダと水酸化カルシウムと共に加えると白土の濾過は容易となり、抽出液の着色すること少く、水酸化カルシウム單獨の場合よりも著しく多く溶出する。

即ちグルタミン酸製造の母液を酸性白土で處理して、アルギニン、リジン、ヒスチチンなどの鹽基性アミノ酸を吸着して之れを、水酸化カルシウムなどで溶出すると栄養に富むアミノ酸を回収することが出来る。吸着に使用した酸性白土は之れを鹽酸で處理すると酸性白土は吸着力を回復して再び使用することが出来る。南水洋で捕獲せられた鯨肉蛋白から栄養的アミノ酸を分離することが出来る。其他鯨の肝臓蛋白からも得られる。

第三の方法として種々の方法がある。近頃魚の蛋白質の自己消化により蛋白質の分解を行ひ、魚醬油を造る研究も進み又アミノ酸液を 10—20% 混ぜると良い醬油が出来るとの事である。

尚鰯から油を採取する際に最初鰯を水で煮て次に油を搾るのであるが、この

鰯の煮汁を鹽酸で分解してアミノ醬油としたり、更に代用醬油と稱するものは魚の煮汁に食鹽を加えて、尚色を附けた様なものも出来ている。又乾燥酵母(食用酵母)を鹽酸で分解してソーダ灰で中和してアミノ酸醬油を造るなど種々新しい原料、新考案が目下各方面で研究せられ又實際に製品となつて現はれている。

又丸尾明氏¹⁾の研究によるとアミノ酸液製造に中和用のソーダ灰の一部を石灰で代替すると、生成したアミノ酸液は石灰が少量のときは殆んど變化はないが、石灰15%位になると粘度を増し濃厚となる即ち「こく」が増す。更らに100cc中にカルシウムとして約 0.8g 含むと日本人の食料中にカルシウム分が一般に少いから栄養的に見て好ましい改良といふことが出来る。尙1石當り製造費が 15.1 圓低下する。しかしアミノ酸液の色がソーダ灰のみの場合の7割位になる缺點がある。

アミノ酸液に醬油色を附けるにはカラメル、或はピスマークブラウン染料などが使用せられる。

農林省に於て昭和 16 年 12 月 22 日附にて規定した蛋白質源を酸を以て分解して得たアミノ酸液といふのはこの分解液を苛性ソーダ又は炭酸ソーダで中和した後、残滓を除いた調味用のアミノ酸液を指すのである。1 號品は脱油大豆を直接分解してグルタミン酸を除かないもの、2 號品は脱油大豆又は小麦粉を原料として、グルタミン酸を除き炭水化物を分解添加したもの、4 號品はその他のものである。

成分	1 號品		2 號品又は 4 號品		3 號品
	上	並	上	並	
比重 (ボーマ 15°C)	24.0	23.0	24.0	23.0	23.0
全窒素 (%)	2.0	1.5	2.0	1.5	1.3
純ニキス	—	—	—	—	14.0
糖分	—	—	—	—	2.0
食鹽分	—	—	—	—	18.0

備考 全窒素量は 100 c. 中に含まれる全窒素の g 数を示す。

1) 東洋レーヨン彙報, 昭 21, 1, 23

最近アミノ酸液の含有窒素量に就いて規格が出来ている。即ち

	第1號品	第2號品	第3號品
窒素量	2%	1.5%	0.8%

尙アミノ酸液を蒸發乾涸すると濃厚な液體が得られる或は更に蒸發すると固體も得られる、之等を適當に水で薄めると液體調味料となる。此種のものも市販されている。醤油の素などと稱するものは此種のものである。

海藻よりアミノ酸醤油の製造について試験的のものをのべる。

海藻中の粗蛋白質含有量は次の通りである。

品名	粗蛋白質(乾物に対する%)	分析者
まこんぶ	8.91—10.23	越智, 高橋
わかめ	13.03—18.02	同上
ほんだわら	16.47	同上
おほばもく	6.25—13.16	同上
淺草のり	33.75	Keller, 長井, 村井

水産試験場の七尾分場の末廣恭雄博士は約30種の海藻をそのまま又は風乾、日乾、粉碎し、水にて30分間煮沸、濾過し、その残渣を海水に溶解し鹽酸により加壓又は無加壓の下で長時間煮沸分解して之れをかきの粉末を焼いた灰にて中和する。此際にかきを除くことを同時に行ふのである。生成したアミノ酸醤油の原液を遠心分離を行い、上澄液を採取した。其結果は幾分海藻臭があるが味はよく且長期の保存に適すとのである。海藻原料30貫よりアミノ酸醤油が3石2斗位出来る。

8. グルタミン酸ソーダの製造法

グルタミン酸ソーダ製造の原料として最も普通に使用せられるものは小麦蛋白質澱素(グルテン)と大豆蛋白質とである。

グルタミン酸ソーダの原料となる小麦は蛋白質の含有量の多い種類のものを選ぶ必要がある。カナダ、北滿、オーストラリア、アルゼンチン産の小麦粉はグルテンの含有量が多い。今各國産の小麦粉のグルテン含有量を比較すると次の通りである。

小麦粉中のグルテン含有量

北滿小麦粉	46—50%
カナダ小麦粉	35—40%
アルゼンチン小麦粉	30—35%
オーストラリア小麦粉	25—30%
日本産小麦粉	20—30%
アメリカ産小麦粉	20—30%

グルテン中にはグルタミン酸の含有量最も多くグルタミン酸ソーダ製造の原料として適當している。

小麦粉から澱粉を造り一方グルテンの精製採取はグルタミン酸工業並に澱粉工業に於て重要な前處理である。小麦澱粉は織物の糊料として大切なものであるが食糧問題のやかましい時代には食糧化する必要がある。グルテンを65—80°Cで糊化したものは日本では正麩と稱している。グルタミン酸製造工業でグルテンの分離法は小麦粉に水を加え更に石灰を以てpH5.8とする。之れを捏和機で30分~1時間よくねる。粘着して固くなつた後10倍量の水で粘着性の固くなつた澱素を洗ふと澱粉と蛋白質とは完全に分離できる。得られるものは含水澱素で60—75%程の水分を含み、ねとねとしたものである。含水澱素中の窒素量は大約4.5%で之れを乾すと約14.5%となる。この含水澱素が小麦粉から得られる量は内地産小麦粉22kg(1袋)から9—11kg、外國産小麦粉から10—15kgである。即ち小麦粉の夫々41—50%、45—68%に當る。澱粉は水ひにかけるか沈澱槽に入れて澱粉とふすまとを分ける。かくして小麦粉から澱素と澱粉とを分離して澱素をグルタミン酸ソーダの製造原料とする。

大豆蛋白質を原料とする場合には先づ大豆から油脂を除き脱油大豆とし、之を酸分解してグルタミン酸を分離することはその中に含まれる炭水化物、糖類、皮などの不純物がグルタミン酸鹽の結晶析出を妨げその結晶が得難いことが著者によつて初めて明にせられた¹⁾。しかして大豆蛋白質を純粹に分離して之れ

1) 工化雜誌, 昭5, 33, 1198

を酸分解すると経済的に成立が困難である、それでグルタミン酸鹽の結晶析出を妨害する物質を豫め除いて即ち適富なる精製操作をほどこした原料を使用してこれを酸分解する方法を著者は考案したのである。この原理を見出したのは著者に於て嚆矢とする。それ等の點について著者の研究を記することにする。

脱油大豆の中には粗蛋白質が 40~45% 含まれている、そして大豆蛋白質の中には相當多量のグルタミン酸が含まれている。それでグルタミン酸を工業的に製造し得る方策について學術的に研究し脱油大豆をグルタミン酸ソーダ鹽製造の工業的原料となし得たのである。研究の結果大豆中の炭水化物並に他の粘質性の不純物がグルタミン酸鹽の結晶析出を著しく害し、そしてこの様な不純物を除去した所謂精製脱油大豆の酸分解物からは容易にグルタミン酸鹽を結晶析出させることが出来るといふ事實を證明したものである。

大豆を石油ベンジンで脱油して後に、なほ炭水化物、粘質性物質その他の不純物をなるべく多量を除き即ち充分精製するために純メタノールで3回抽出して精製脱油大豆を造つた。その窒素含有量は 8.72% (無水物に換算して 9.4%)、粗蛋白質は 54.54% (無水物に換算して 58.8%) を含んでいる。

精製脱油大豆 1kg に對して濃鹽酸 (35%) 3.4l を加え室温で 4 時間振盪しながら混和し次に 98°C に於て 15 時間分解した。分解後濾過して濾液及び洗滌液合計 27.86l を得た。この液を 25 mm 減壓の下で蒸發して濃縮して、食鹽と氷との寒劑で冷しながら乾燥した鹽化水素ガスを以て飽和したのち氷室で -2~-4°C に 2 日間放置すると初め泥漿が生じ次に全體が固まる。之れグルタミン酸鹽酸鹽の結晶である。之れと略同量の冷いメタノールを加えて吸引濾別した。濾液を充分除くと濕潤したもの 470g が得られた。灰白色泥狀で其一部を顯微鏡の下で觀察すると明かに結晶形をなし、なほグルタミン酸鹽酸鹽特有の味を呈する。之れを再結晶によつて精製した。即ち之れを 1.5l の水に溶解して鹽化水素ガスを以て飽和して氷室に放置し結晶が完結して後冷メタノールで洗滌し乾燥器中で充分乾燥すると 92.823g が得られた。その中から鹽化アンモニウム 0.53g を分離したから之れを差引き再結晶のグルタミン

酸鹽酸鹽 92.29g を得た、即ち精製脱油大豆に對して 9.23% に相當する。

かうして得たグルタミン酸の結晶及び之から遊離したグルタミン酸の融點、結晶形、元素分析、旋光度などの測定結果は右旋光性グルタミン酸であることを確證した。

この分離したグルタミン酸鹽酸鹽 92.29g に相當するグルタミン酸の量は 73.93g である。即ち精製脱油大豆に對して 7.39%、脱油大豆中の粗蛋白質に對して 14.95% に相當する。

大豆蛋白質はグロブリン、アルブミン、プロテオース、ファゼオリンなどから出来ているとせられるが假に精製脱油大豆中の全窒素が大豆蛋白質の主成分であるグロブリン屬のグリニシンより出来ているとして、グリニシン中のグルタミン酸の量をオスボーン氏の單離した 19.46% を基礎として計算すると精製脱油大豆 1kg より分離し得られるグルタミン酸の理論量は 96.875g である。それ故に實際に單離し得たグルタミン酸の理論量に對する收率は 76.31% である。

尙詳細に考えてみると實際に大豆中の蛋白質の全部がグロブリンではない、尙プロテオース、レグメリン (アルブミン屬)、ファゼオリンなどを含んでいる。又其窒素はすべてが蛋白質窒素でない、今各種形態の蛋白質の窒素の百分率及び其グルタミン酸含有量、其窒素係数を示すと次の通りである。

種類	大豆中の全窒素に對する各種蛋白質態窒素 %	グルタミン酸含量 %	窒素係數
グリニシン(グロブリン)	76.22	19.46	5.705
レグメリン(アルブミン)	4.61	13.00	6.195
プロテオース	3.75	—	6.195

精製脱油大豆 1kg 中の各蛋白質より得られるグルタミン酸の理論量は合計 77.078g である。但しファゼオリンの存在が明でなく、又プロテオース中のグルタミン酸の含有量が明でないので省略した、しかし之等の蛋白質の量は少いのでグルタミン酸の理論量には影響は少い。

此理論量に對する實際に分離し得たグルタミン酸の收率は 95.92% に相當

する。又精製脱油大豆中の蛋白質即ちグリシニン、レグメリン、プロテオースの和に對して 17.41% に相當する。

精製脱油大豆と脱油大豆との酸分解物からグルタミン酸鹽の結晶析出の比較についてのべると、脱油大豆の酸分解物からグルタミン酸鹽の分離状況を見る目的で脱油大豆（窒素 7.73%，粗蛋白質 47.32%）1 kg を濃鹽酸（35%）3.4 l で 98°C に於て 15 時間分解を行つて後、吸引濾過し不溶解部分と分離し洗滌液と濾液と併せて 25.25 l を得た。液は赤褐色で粘稠性が大である。之を 40°C 以下で減壓の下で蒸發して 1.7 l とした。寒劑で冷却しつつ乾燥鹽化水素ガスを飽和し、-2°C に保つた氷室中に放置すること 2 晝夜で灰白色の粉末状の結晶 24.88 g を得た。グルタミン酸は蛋白質の酸分解物より通常鹽酸鹽として此際に結晶析出してくるはずである。然しここに得た結晶は其融點の高いこと、苦味のあること、アルカリを加えて加熱するとアンモニアの發生が著しい點から大部分鹽化アンモニウムより成ることがわかる。以上のことから脱油大豆の鹽酸分解物からグルタミン酸鹽の結晶析出することは困難である。

しかるに大豆を脱油後蛋白質以外の不純物を充分出来るだけ除いて、精製した脱油大豆を原料とし之れを鹽酸で分解して其分解生成物からグルタミン酸鹽の結晶を分離する條件はすべて上述の脱油大豆を原料とする場合と同様とするにもかゝらず前述の通り理論量の約 96% の結晶が析出した。即ち脱油大豆より蛋白質を純粹に取出し之れを原料に使用せなくとも脱油大豆中の不純物を可るべく多量除くことによりグルタミン酸鹽の結晶析出することが易くなることを初めて證明したのである。

脱油大豆を原料とし之を分解してグルタミン酸を分離することは最初に行つたものであるから此グルタミン酸鹽の結晶析出することの困難であるとの懸念がないでもないが、それで一旦精製脱油大豆を原料としてグルタミン酸鹽の結晶析出を確めた後再び脱油大豆のままの原料 1 kg を使用して精製脱油大豆を原料とした場合と全く同様に操作を反覆行ひグルタミン酸鹽の結晶析出を行つ

たが最初の場合と全く同様にグルタミン酸鹽の結晶析出の困難であることを認められた。

上記した事實を尙證明するために大豆中のメタノールに溶ける不純物を 0.5—8.5 g 種々の量を大豆蛋白質を分解すると同様の條件で即ち還流冷却器を付けて濃鹽酸を以て 98°C に於て 15 時間分解して、濾過し濾液を一定容積即ち 75 cc としてこれにグルタミン酸鹽酸鹽 4.595 g を添加して、食鹽と水との寒劑にて冷却し、之れに乾燥鹽化水素ガスを吹き込み飽和して一夜零下 2 度の氷室中に放置して後、グルタミン酸鹽の結晶を濾過し冷無水酒精で洗滌し乾燥器で充分乾燥の後精秤した。尙不純物を加えない場合も同時に行い操作全體を通じて特に同一條件の下で行つた。得られたグルタミン酸鹽酸鹽の量と大豆のメタノール抽出不純物の添加量との關係を示すと次の通りである。

大豆のメタノール抽出物の添加量	グルタミン酸鹽の收量 (g)	結晶の收率 (%)
0	3.4489	75.06
0.5	3.4026	74.05
2.5	3.2780	71.34
6	2.8740	62.55
7.5	2.7148	59.08
8.5	1.8018	39.21

即ちグルタミン酸鹽酸鹽の收量は大豆のメタノール抽出物により著しく影響を受けるものであつて、しかも同一の條件の下で大豆のメタノール抽出物の添加量が増加するに従ひ此鹽の收量は漸次に減少する。此の大豆のメタノール抽出物はグルタミン酸鹽の結晶を妨げるものである。大豆よりメタノールにて抽出して得た不純物をグルタミン酸鹽に 8.5 g 添加する場合は全く添加しない場合に比べてグルタミン酸鹽の收率がほぼ半減し、不純物が之れ以上存在する場合には其影響益々著しい。上の事實から推察して大豆のメタノール抽出物である炭水化物、粘質物其他の不純物はグルタミン酸鹽の結晶析出に障害を與える主なる原因であることが認められる。従つて大豆から油脂のみを除き不純物を多量に含んでいる脱油大豆を分解して其生成物からグルタミン酸鹽酸鹽を結

晶析出させることの困難なことはうなづかかれる。即ち脱油大豆から収率多くグルタミン酸鹽を製造せんとするには脱油大豆中の不純物をなるべく多量除くことが必要である。

大豆中に存在する炭水化物は蔗糖、アラバン、スタキオース、ガラクトンなどであつて之等の諸成分がグルタミン酸鹽の結晶析出を妨害するのである。

脱油大豆より蛋白質は抽出することなく其他の不純物を成るべく多量除く特殊の精製法の研究の結果は低級アルコール類により精製の目的を達し得られ、特にメタノールは精製力強い、而して水にて稀薄せる低級アルコール類に於ては微酸性の下で精製を行ふとよい。グルタミン酸鹽の製造に當つてこの特殊の精製は必要な操作であつてアルコール類でも特にメタノールの如き不純物を抽出する力の強いものを使用するのがよい。

大豆のメタノール抽出物の鹽酸分解物がグルタミン酸鹽の析出に著しい影響を及ぼすことを認めた。大豆のメタノール抽出物中には炭水化物、粘質物其他の不純物が含まれているが之等の抽出物中如何なる成分が其影響の原因であるかを探求し、葡萄糖、果糖、蔗糖、澱粉などの炭水化物の鹽酸分解物の影響については上記炭水化物各 8.5 g を 38% の濃鹽酸 75 cc でフラスコ中で還流冷却器を付けて 12 時間、98°C にて加熱分解して、濾過し、ヒューマス物質を除いて洗滌し、濾液と洗滌液とを合せて 75 cc に濃縮して此分解液にグルタミン酸鹽酸鹽 4.595 g を添加し乾燥鹽化水素ガスを飽和してグルタミン酸鹽の結晶を造り其收量を求めた。添加物なき場合及び大豆のメタノール抽出物の鹽酸分解物の影響の場合をも記す。結晶の條件は前述の大豆メタノール抽出物鹽酸分解物を添加する場合と同様とするに努めた。

グルタミン酸鹽の收量に及ぼす種々の炭水化物の酸分解物の影響

炭水化物	グルタミン酸鹽の收量 (g)	結晶の收率 (%)
なし	3.4489	75.06
葡萄糖	2.7768	60.43
果糖	2.8854	62.79
蔗糖	2.2446	48.85

大豆のメタノール抽出物	1.8018	39.21
澱粉	2.8224	61.40

大豆のメタノール抽出物の鹽酸分解物がグルタミン酸鹽の收率に對して最も著しい影響を與え其他の炭水化物、葡萄糖、果糖、蔗糖、澱粉などの鹽酸分解物は何れも影響を與え、グルタミン酸鹽の結晶析出を妨害するけれども大豆中のメタノール抽出物ほどは著しくない。

次に炭水化物そのものがグルタミン酸鹽の結晶析出に及ぼす影響は如何といふに、グルタミン酸鹽酸鹽 4.595 g を各別々に蒸溜水 75 cc に溶解し、之れに葡萄糖、果糖、蔗糖、澱粉、大豆中のメタノール抽出物各 8.5 g を添加して後同一條件の下に於て乾燥鹽化水素ガスを以て飽和して氷室に放置するに結晶析出する。之れを一定量の冷無水酒精で洗滌してグルタミン酸鹽を乾燥した。結晶グルタミン酸鹽の收量、收率は次の通りである。

炭水化物	結晶析出したグルタミン酸鹽の量 (g)	結晶グルタミン酸鹽の收率 (%)
なし	3.4574	75.24
葡萄糖	1.6768	36.51
果糖	2.5028	54.45
蔗糖	1.7730	38.58
澱粉	2.0650	44.94
大豆のメタノール抽出物	0.9178	19.97

即ち葡萄糖、果糖、蔗糖、澱粉及び大豆中のメタノール抽出物などはグルタミン酸鹽の結晶析出に對して著しい妨害をなすものであつて大豆のメタノール抽出物は特に著しい、此事は之等の物質の酸分解物の影響の場合と同様である。大豆中にあるメタノールで抽出せしめる炭水化物と粘質性不純物が此結晶を妨げる原因である。又之等の物質をそのまま加える場合の方が酸による分解物の場合よりも影響が大である。

グルタミン酸鹽と炭水化物との反應に就いて述べる。グルタミン酸鹽酸鹽と炭水化物との間の反應に就いて定性的に色素の生成することを觀察した。即ちグルタミン酸鹽酸鹽 4.595 g をフラスコ中に於て蒸溜水 75 cc に溶解し夫々

葡萄糖、果糖、蔗糖、澱粉、大豆のメタノール抽出物 8.5g を加え還流冷却器を附し 30 分間に於て 98°C に上昇し、此温度に於て 1 時間 反応させたるに何れもメラニンを生じ又濾液は濃黒褐色を呈する。特に果糖を加えた場合には紅色を帯び他の炭水化物の場合と趣を異にする。

アミノ酸類と炭水化物との反応に就いてはサムエリー¹⁾ (F. Samuely) によると蛋白質よりメラニンの生成せられるのはアミノ酸と炭水化物との間に於ける二段の反応によるとした。メールラード²⁾ (L. C. Maillard) は葡萄糖及び他の炭水化物とグリコロール及び他の炭水化物とグリコロール及びアラニンを加熱する際メラニンの生成することを認めた。ゴルトナー及びブリッシュ³⁾ (R. A. Gortner と M. J. Blish) の兩氏はトリプトファン及び炭水化物を含まず、唯僅少のヒスチチンを含むツェイン (Zein) の加水分解ではヒューミン (メラニン) を生成しないとした。ロクサス⁴⁾ (Roxas) はトリプトファンは窒素の 71%, リジンは 2.6%, ヒスチチンは 1.8% を與えるものであつて、果糖及びキシロースは葡萄糖よりも反応強く、ヘキソンベースは酸溶液濃厚であるよりも薄い場合に速に反応すると説き、アラニン、ロイシン、フェニルアラニン及びグルタミン酸はメラニン生成の因子でない。プロリンは或る特殊の場合に限り関係があるとした。深井冬史氏⁵⁾ は種々の炭水化物とアミノ酸とからメラニン色素の化學的合成を研究し、キシロース、アラビノースの様なペントース類が最も反応強く、ラムノース、葡萄糖、ソルボース、マルトースなど之れに次ぐ、又アミノ酸に於てはロイシン、グリコロール、アラニン、グルタミン酸ソーダの順に反応性の強いことを認めた。アンブラー⁶⁾ (J. A. Ambler) はアミノ酸と葡萄糖との反応に就き試験しメライノイダンの物理的化學的性質

1) Beitr. Chem. Physiol. Path., 1902, 2, 255

2) Compt. rend., 1912, 154, 66

3) Amer. Chem. Soc., 1915, 37, 1630

4) J. Biol. Chem., 1916, 27, 71

5) 醸造學雜誌, 5, 451

6) J. Ind. Eng. Chem., 1929, 21, 47

を論じている。

工業的に脱油大豆を原料として蛋白質以外の不純物を除くに薄い鹽酸例へば鹽酸の薄い溶液が使用せられている。かく鹽酸溶液で前處理して蛋白質の含有量を高め一方蛋白質以外の炭水化物、その他の不純物を除いて後之れを貯蔵しておくか、又は直ぐに加水分解を行ふために原料を分解罐に仕込むのである。

小麦粉よりグルタミン酸ソーダを製造するには先に述べた如くして小麦粉より澱粉を分離し、残りとして得られる麩素を原料とする。麩素をよく洗つて水をよく切り、適當にライニングを施した分解罐に入れて、或は石器、耐酸陶器製分解罐に仕込んで、之れに合成鹽酸の濃鹽酸を約 2—3 倍量加え過熱蒸氣で以て或は其他の方法で約 10 時間 100—105°C に於て加熱する。かくすると蛋白質の麩素は分解を受ける、此際分解が完了しないとグルタミン酸鹽の收量が下る。分解が完了すると此分解液に乾燥鹽酸ガスを飽和して 1 晝夜冷却して放置するとグルタミン酸鹽酸鹽が結晶してくる。此結晶を遠心分離機で液と分離し其グルタミン酸鹽酸鹽を苛性ソーダ、又は炭酸ソーダで中和するとグルタミン酸ソーダの溶液が出来る此液を濾過して、濾液を骨炭で脱色し濃縮してグルタミン酸ナトリウムの固體が得られる、之れを結晶、乾燥させて結晶性のグルタミン酸ソーダ ($C_5H_9NO_4 \cdot Na \cdot H_2O$) の製品が得られる。此方法によるとグルタミン酸鹽酸鹽をソーダで中和するので同時に食鹽が出来るので之れを除かないと鹽辛いグルタミン酸ソーダが出来る。勿論調味料として用いるのであるから食鹽が入つていてもよいが純粹のグルタミン酸ソーダよりも鹽辛い製品がよくみられる。そこで食鹽の混じらないグルタミン酸ソーダを製造するには先に得られたグルタミン酸鹽酸鹽の結晶を分離して之れに水酸化カルシウムを加え、これからグルタミン酸のカルシウム鹽を沈澱させるのである。鹽化カルシウムを含む母液を遠心分離機で除き、茲に得られるグルタミン酸カルシウムの沈澱にカルシウム鹽をモノナトリウム鹽にかえるに適當なる量の炭酸ソーダを加えて加温するとグルタミン酸カルシウム鹽のカルシウムは炭酸カルシウムとなつて沈澱する。それで之を濾過して濾液を骨炭で脱色して濃縮するとグルタ

ミン酸モノナトリウム鹽が得られる。かくの如くして得られるグルタミン酸ナトリウム鹽は食鹽の入ることなく純粋な製品が出来るのである。グルタミン酸ソーダの收率を考えると小麦蛋白の麩素から約34%のグルタミン酸が得られ、グルタミン酸ソーダに換算すると39%に當る。麩素中にはグリアヂンとグルテリンとの2種の蛋白質が含まれている。此2種の蛋白質中に含まれているグルタミン酸の量はグリアヂン中には43%、グルテニンの中には25.7%含まれている。之れを假に平均して麩素中に34%のグルタミン酸を含むものとする。グルタミン酸ソーダとしては39%に相當する。即ち小麦粉よりの收率は麩素が小麦粉から無水物として平均10—12%得られるから結局小麦粉よりのグルタミン酸の收率は3.9—4.7%となる。しかし實際に製造する場合には操作中の損失などから更に少く此量の何%とかになるのである。それは技術の巧劣、経験などによつて左右されることは勿論である。

次に脱油大豆を原料とする場合について述べる。前處理によつて精製した脱油大豆の未だ濕潤のままのものを用いる場合には合成鹽酸を先づ分解罐に入れ次に精製脱油大豆原料を入れる、此場合に鹽酸の濃度は20%位になり、原料に對して20%鹽酸が1.6—2倍位となつている。理論的には原料中の蛋白質の含量を窒素量の分析によつて豫め分析しておきそれに必要量の鹽酸を計算し、更に分解の際の損失など2割位を見越して過剰に使用する。かくして35%の合成鹽酸に加える水の量を計算して加えると合理的である。

分解は麩素の場合と同様に行い加水分解物は濾過して、ヒューマス即ちヒューミン物質を除く、蛋白質を鐵酸で加水分解を行ふとメラニン色素を生成する、酸に不溶性のものと可溶性のものがある。グルタミン酸鹽酸鹽及びグルタミン酸を結晶させるときに障害となるもので之れを除いておく必要がある。ヒューマスを除くにはフィルタープレス或は砂濾しなどが用いられるがオリバーフィルターが便利である。濾布はガラス其他半硝化セルローズの如き耐酸布を使用せねば損耗が甚しい。

ヒューマスを除いた濾液は暗褐色の酸性度の強い液である。之れを煮詰めて

濃縮する。煮詰めるには花崗岩の如き耐酸性の材料で造つた四角な釜で底部にある珐瑯引鐵管の蛇管の中に蒸氣を通じて加熱し濃縮するのである。又真空蒸發罐の内面を耐酸性ゴム張りしたものも大規模の工場では使用せられている。一定の濃度にまで濃縮する、濃縮せられた液中の窒素の量は9.9—10.3%位で鹽酸の濃度は24.5—25.9%である。

次にグルタミン酸鹽酸鹽の結晶析出であるが、この鹽が析出するには全液中の最小限度のグルタミン酸鹽酸鹽の分子量に相當する窒素量7.8%、鹽酸20.1%は含んでおらねばならない。結晶を大きく造つていくには窒素量を10%、鹽酸を25%位にする必要がある。

かくして煮詰めを終つた液は80°Cにして他の結晶罐に移す。或はかめに移す。而してそこで徐々に冷し結晶を造る、終り頃に緩かに液を攪拌する、偽結晶の出来るのを防ぎ最初に出来た結晶核の成長をはかるのが要領である。即ち冷却の溫度を調節して核の將に生成する時の飽和溫度より少しく高い程に保つと核の上に溶質が重なつて成長して、新しい核が出来ない様に濃度と溫度を調節して大きい結晶をつくる。

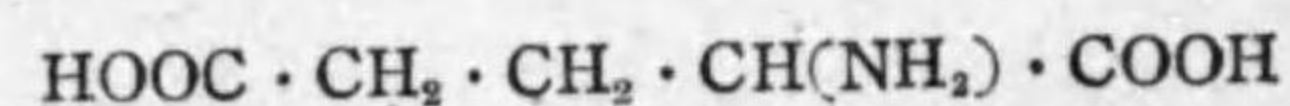
連続式の結晶器は最も進歩したもので開放した桶の中に液を入れ、攪拌器があつてその形が螺旋状になつており緩かに廻轉している。桶の外側には水の通るジャケットがあり、水は濃縮液と反對の方向に流れる。溶液を一方の口より入れ桶を通過する間に最初に出来た結晶核が次第に大きく成長して均一の大きさとなつて一方の出口から液と一緒に出る、そこで結晶と溶液とを分離し、溶液は再び結晶器にもどすのである。即ち此結晶器は連続的に結晶が生成せられ溫度の調節が出来て冷却面に結晶の附着することがなく均一の大きな結晶が出来る利點がある。

グルタミン酸鹽酸鹽と溶液とを分離するに連続的に行ふ方法はオリバー式のものを使用せられる。其一例はタンク式真空分離機であつて連続的に結晶が取出される。濾布は帆布などをニトロセルローズ化して耐酸性にした耐酸布か、ガラス糸、アスベスト糸の布や耐酸金屬製のものも用いられている。

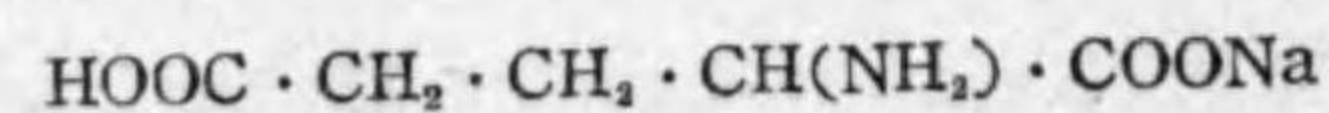
次にグルタミン酸鹽酸鹽よりグルタミン酸を分離するには此グルタミン酸鹽酸鹽の結晶から結合している鹽酸をアンモニア或は苛性ソーダで以て中和してグルタミン酸は鹽化ナトリウム或は鹽化アンモニウムの溶液中では溶解度 1% といふ難溶性であることを利用して遊離のグルタミン酸を分離するのである。グルタミン酸は水素イオン濃度 pH 3.2 (グルタミン酸の等電點) に於て此溶液より分離するので、此の原理によつてグルタミン酸を分離するのである。此溶液中不純物が混在するとグルタミン酸の溶解度を増す。故に不純物の含有を少くする必要がある。

此操作を行ふには攪拌機のある木槽にグルタミン酸鹽酸鹽と等量の温水を入れ之れを溶解して、此液を精製するのである。40°C に於て壓濾機を以て濾す。濾液をグルタミン酸分離槽に移す、ここで苛性ソーダ或はアンモニアで中和して液を pH 3.2 とするとグルタミン酸は分離してくる。沈降したグルタミン酸の結晶は分離器の下の方より取出し遠心分離機にかけて水分を除き、最後に冷水で洗滌する。グルタミン酸を分離した上澄液は真空管で煮詰めて、食鹽や、鹽化アンモニウムを析出させ、その上澄液はグルタミン酸の含有量の多い液であるから pH 3.2 としてグルタミン酸を分離する之れを 3 回位反覆するとグルタミン酸を完全に回収し得られる。最後の上澄液は新しく處理する鹽酸鹽液に混ぜて鹽酸鹽を一緒に結晶させる。

次にグルタミン酸の中和を行い、グルタミン酸ソーダ溶液を造るのである。グルタミン酸鹽酸鹽から分離したグルタミン酸の結晶は水に不溶解である、このグルタミン酸はアミノ基 (NH₂) 1 個を有しカーボキシル基 2 個を有する二酸基性酸である。即ち

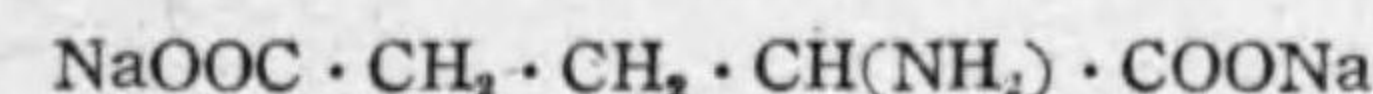


このグルタミン酸のアミノ基に近いカーボン酸の水素の原子がナトリウムになつているものが味がよいのである。即ち



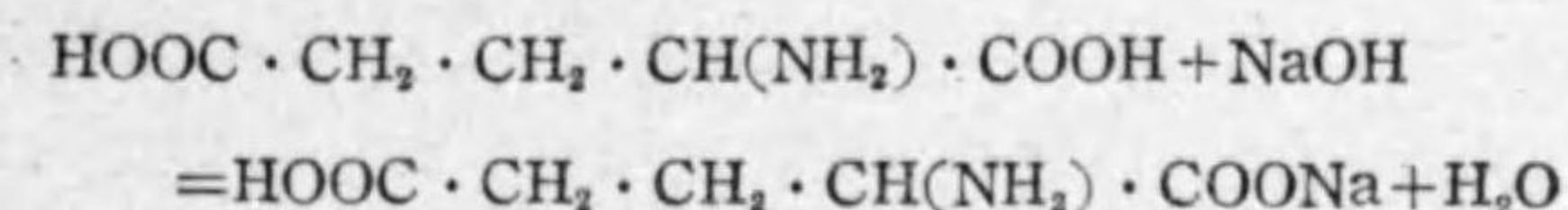
となる。この時の pH は 7 であるのでグルタミン酸のアルカリによる中和は

此點でとどめておかねばならない。若し中和がすぎて pH が 9.2 となると他のカーボン酸の水素原子までもナトリウムで置きかえることになる。即ち



となり味はなくなる。

グルタミン酸を苛性ソーダで中和してグルタミン酸ソーダを造る化學的反應式は次の通りである。



又右旋光性のものが味がよいが左旋光性のは味がよくないので此點は製造中よく調べる必要がある。又鐵の容器を使用するのでグルタミン酸鹽を取扱ふ際に鐵分が入ってくるので黃血鹽、硫化ソーダ、磷酸ソーダなどを用いて鐵を除く必要がある。

以上の操作によつて得られた溶液を骨炭か活性炭を使用して脱色する。此溶液はメラニン色素のために褐色を呈している。この不純物のためにグルタミン酸ソーダを結晶するさい妨害となり着色する心配があるためである。脱色剤は 2 回か 3 回に分けて加え、溶液の pH は 5-7 の範圍で脱色する。活性炭を加えて濾過機で濾過する。

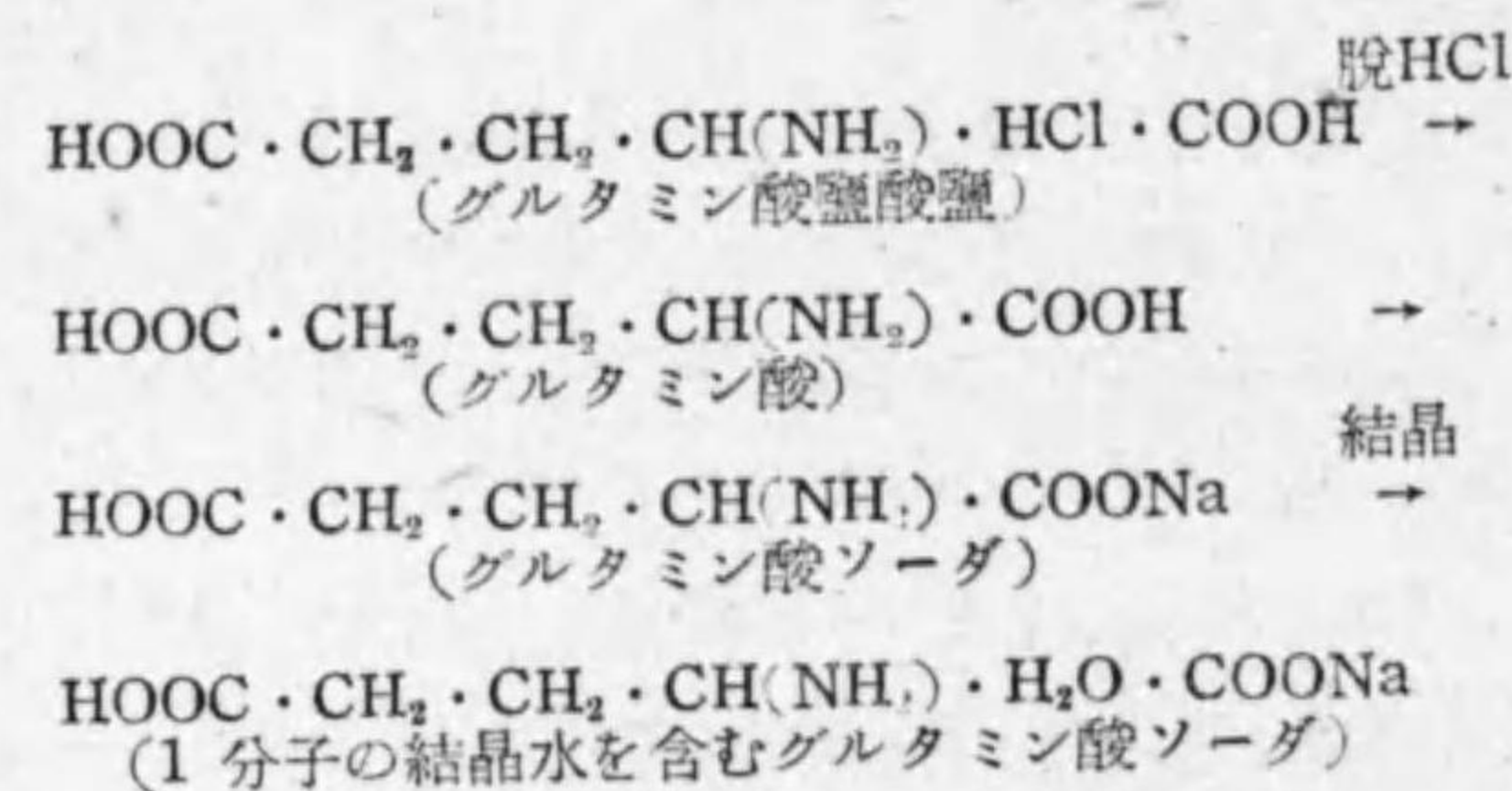
脱鐵、脱色せられたグルタミン酸ソーダ液の精製液は次ぎに煮詰める。煮詰め操作には真空罐を使用する。此罐は鐵製で耐鹽類性のゴム張りかアルマイトを用いるとよい。蒸氣加熱用罐は珪瑯引パイプを使用し、真空ポンプで減壓にして煮詰める。この煮詰めを行ふと最初 20°Bé のものを 25°Bé 位とする。

この 25°Bé にまで煮詰めた溶液は 50°C に保つて攪拌機の附いた真空罐に入れてグルタミン酸ソーダの結晶を行ふ。真空罐中で液を蒸發して、結晶核をつくり 50-60°C に保ちつゝ此結晶核を成長する様につとめる。單一效用罐を使用するのが便利で、偽結晶の生じない様にすることが肝要である。この結晶を取出して、グルタミン酸鹽酸鹽を造つた時のような運動結晶槽に移して更に大きい粒にまで攪拌しながら成長させる、24 時間を経ると大きい結晶粒とな

る。

グルタミン酸ソーダの結晶は連続式遠心分離機で母液から分離する。遠心分離から連続的に出てくる結晶はベルトコンベヤーで空気乾燥器に運ばれ 40°C の熱風で乾燥させる。乾燥器は圓筒型でその中を通過する間に上部より自然に落ち下部の出口に於て適度に乾燥を終るものである。乾燥を終つたグルタミン酸ソーダは篩にかけて一定の結晶粒を分別する。之れを貯蔵しておき一定量を包装して製品とする。貯蔵所はエア-コンディショニングを施した部屋で湿度、温度を一定にしておく。製品のグルタミン酸ソーダの粒の大きさは 23 メッシュを基準とし、水分は 0.7% 位である。このグルタミン酸ソーダは 1 分子の結晶水を持つている。

今グルタミン酸鹽酸鹽から製品のグルタミン酸ソーダにいたる化學式を示すと次の通りである。



このグルタミン酸ソーダの分子量は 187 で旋光度は $[\alpha]_D = +25.16$ 、鹽酸鹽の旋光度は $[\alpha]_D = +32$ である。吸濕性の斜狀結晶で水に可溶性、アルコールに不溶性、エーテルには溶解しない。融點は 195°C で、味は美味である。中性で等電點は pH 7 である。ナトリウム 2 個が結合したものはアルカリ性であつて、これは旋光性を失ひ、ラセミ化して、無味となり、等電點は pH 9.2 である。グルタミン酸ソーダは味噌、醤油、合成酒、ソースなどの中にも含まれている。

グルタミン酸ソーダを直接に製造する方法は、以上の如くグルタミン酸鹽酸

鹽を造らずに直接に鹽酸分解物よりグルタミン酸ソーダを造る考案である。其一、二の例を示す。

高田亮平氏¹⁾によると生グルテン 400 g を濃鹽酸 500 cc によつて加水分解して、真空蒸發によつて約 200 cc とし、水を加えて 400 cc とする。この液の鹽酸含有量は 12.18 g/100 cc であつて、先づ 50 g の炭酸ソーダを加えると黒色の色素が沈澱する、濾過して、濾液に 30 g の炭酸ソーダを加えて pH 3.5 とするとグルタミン酸が結晶析出する。收量は 24 g で生グルテンに對して約 6% である。これにはチロシンを多量に含んでおり不純で純粹のグルタミン酸ではない。

又原料生グルテン 120 kg の分解物を濃縮して鹽酸含有量 22.78 g/100 cc の濃縮液 62 l を用い、之れに水 20 l を加えて薄め、ソーダ灰 12 kg を加えて析出するメラニン²⁾を濾別し、濾液に約 8 kg のソーダ灰を加えて pH 3.5 とし、2 日間放置して後グルタミン酸を分離し、3 回水洗した後、水を以て泥狀とし、ソーダ灰で pH 5.5 まで中和溶解し、この際相當量の不溶成分が残る³⁾之はチロシンである。之に適量の脱色炭を加え、完全に脱色した後蒸發乾涸してグルタミン酸ソーダの製品とする、此製品は食鹽 1.25% を含み、收量は約 7.55 kg で、グルタミン酸ソーダの收率は 6.3% である。

この方法で困難な點はメラニンを沈澱させて濾過する場合に、濾過に時間を要し、液が冷却すると既にグルタミン酸の結晶が現はれることとグルタミン酸ソーダ溶液の脱色の際にチロシンの結晶が現はれ、脱色炭と混り濾過が甚だ困難となることである、前者は速かに遠心分離すると其の缺點は除かれ、チロシンを副産物として利用すると却つて有利となる。この方法によつて得た製品は香りが少く、味が淡白であるとのことである。これはこの方法の性質からグルタミン酸と共にチロシンが析出して製品に混在していると考えられる。

味の素株式會社の遠山西之介氏の方法は脱油大豆を 0.05 N 鹽酸溶液で常温にて炭水化物を浸出させ、約 30% を炭水化物として採取し、この處理脱油大

1) 醸造學雜誌, 昭 11, 14, 7 號

豆を鹽酸にて分解して分解液を濃縮して鹽酸を回収し、飴状とし、それに水を加えて薄めた後、苛性ソーダ溶液を加えて pH 6 まで中和して濾過する。ヒューマス質は原料 1 トンより 250 kg 得られ 5—6% の窒素を含み肥料となり、又合成タンニンにもなし得る。

濾液は脱鐵、脱色、脱臭をなし、濃縮して 35°Bé とすると食鹽、ロイシンが除かれる。濾液に鹽酸を加えて pH 3.2 まで中和してグルタミン酸を分離させるのに 33°Bé まで水を加えて攪拌して 2—3 日後に濾過する。鹽酸處理脱油大豆 1 トンよりグルタミン酸の結晶 46.5 kg が得られている。グルタミン酸ソーダの結晶としては 5.3% である。

グルタミン酸鹽酸鹽を造らずに直接にグルタミン酸を造る方法は工業的に價値がある。各種の原料並に種々の方法によるグルタミン酸及びグルタミン酸ソーダの収量は次の通りである。

原料	方法	グルタミン酸 収量 (%)	グルタミン酸 ソーダ (%)
グルテン(含水)	鹽酸法	6.1	7.09
脱油大豆	同上	4.8	5.5
棉實粕	同上	3.5	4.0
玉蜀黍	同上	7.0	7.9
グルテン(含水)	直接法(高田氏)	—	6.8
脱油大豆	同上(遠山氏)	4.6	5.3

グルタミン酸ソーダの市販製品の規格は特製品は 99% 以上、二等品は 90%、三等品は 80% で目下は米國へ見返品として主に輸出向きになつている。

9. 栄養失調防止対策

戦争中期からの食糧の不自由、終戦後の食糧の不足、現在に於ける配給の不足不合理などに原因して、先に三食外食者が栄養失調で死亡したり、又先年大學、高校教授、判事の栄養失調死があり、最近では食糧の豊富なる農村に栄養障害が現はれるなど、種々と食糧問題をめぐり重大な社會問題が起つた。

栄養失調の症状は身體が衰弱し、顔や手足などが腫れて指で押すとくぼみ、

全身に倦怠を感じる。終戦後驛などに多歩みた行路病者は全身黄色くむくんで息もたえだえのもの、これは蛋白質缺乏の浮腫病者、また紫色の齒ぐきをむき出して眠つているものはビタミン C 缺乏の壞血病者で、又脚が黄色くむくんだビタミン B 不足の脚氣病者もある。

又戦争中軍屬でガダルカナルの密林にて椰子の實や芽、とかげなどを食べて生活し元氣に餓死からのがれていたのであるが、次第に椰子の芽を食べ盡して、とかげばかりを食べていたため遂に栄養失調を起して死に瀕しているところを救助せられて某内地病院に收容されたのである。この人たちは腹や背にはけしい尋麻疹性の皮膚病に患はされており、ビタミン B₁₂ の缺乏であつた。現在の配給状況では浮浪者でなくても栄養失調に襲はれることは明かである。

栄養失調とは栄養が量的にも質的にも悪いことをいふのであつて、昭和 17 年の支那事變當時から注目されるようになったのである。支那大陸の第一線に活動していた陸軍部隊の中に妙な症状が流行しはじめた、下痢が続き、體重がへり瘦てくる、發熱するものもある、其後糧秣の補給の悪い後方基地にまでひろがつた。これは明かに栄養失調症であつたのである。第一次歐洲大戰當時、戦争浮腫といわれる症状がドイツに流行したと伝えられているが、之れも栄養失調の一種であつたといわれている。栄養失調の型に萎縮型といふものも日本にあり、或は初めは腫れて、後に段々と萎縮するものもある。栄養失調の症状は先づ體重が減り、脈搏がおそくなり、疲れ易く、貧血する、顔足が腫れ、意識ははつきりしているがだるくなる、體の抵抗が非常に衰えているので一寸の衝動で死ぬ。便所に行つてはたりとたおれてそれつきり死ぬこともある。お腹はすく一方でひそかに盗みぐいをする、下痢するので食事を控えるとますます體重を減少し消耗するのである。その理由は勿論食物全體の熱量(カロリー)がたりないからである。配給量だけでは約 1200 カロリーしかなく、これは體重 50 kg のものが、ちつとねていて生命だけつないでいく力しか出ない。すこしく動き、軽い仕事をするためには尙 500~600 カロリー補給せねばならない、即ち日本人の必要最低カロリーは 1 日約 1800 カロリーである。呼吸だけ

續けていくには 1000 カロリーでよいかも知れないが 40 kg までやせていく、この量で無理に働くと体重が更にへる。30 kg になると今度は餓死するのである。

終戦直後或は現在もあるが驛に集まつたり、列車、電車などを乗りあらく浮浪者は旅行者に食物を乞ひ、大部分は旅客の食べ残した握り飯だけで生活しているから彼等は蛋白質やビタミン類が缺乏して栄養失調症にかゝっているのである。彼等はいくら腹一杯握り飯をたべて、カロリーは十分に供給せられても蛋白質やビタミン類が缺乏すると健康を害し活力を失い、最後には食物を漁る氣力もなくなつてたをれていくのである。

ところで現在の配給状況では浮浪者でなくても栄養失調にかゝるおそれがある。最近のように 10 日間は甘藷の粉、次の 10 日間は脱脂大豆の粉、次の 10 日間は玉蜀黍の粉だけといったような配給方法は不合理で國民は自然に偏食となり栄養失調の度合は一層高まる。即ち量を多く補つただけでは駄目であつて、ことに適當なアミノ酸を含んだ蛋白質と、ビタミンが缺乏すると栄養失調が起り易い。

しかも栄養は朝晝晩と平均しないもの、例へば朝は梅干だけで、お晝も漬菜をたべ、晩に一時に御馳走を食べても栄養失調は救はれない。

栄養失調で體力の消耗した身體は赤痢、結核その他餘病を併發して手がつけられなくなるとのことである。もし體重が一割以上も減つたなら栄養失調のきざしが現はれたと考えてよい。

東大柿沼博士によると栄養失調症で死んだ人は東大附屬病院で解剖の結果腦髓の方は大した被害も受けていないが、肝臓、脾臓、腎臓などの臓器は萎縮して小さくなり、胃腸は細くなり此栄養失調症は悲劇的な様相を呈する結果となる。又ビタミンの缺乏症になると終日昏々と眠つて泥酔者のようにうつらうつらして殆んど口もきけない有様である。

最近の厚生省の國民栄養調査の結果によると昭和 21 年に於て都會よりも多くの量即ちカロリーを取つている農村で栄養障害の病人が増えてきたといふ皮

肉な現象が現はれてきている。其原因は農村は白米食にたよつて動物性蛋白質の肉や魚や卵を食べないためだと厚生省では説明している。

栄養不足症の貧血、口内炎、むくみ、下痢などは農村では月とともに減り方が殆んど變化なく、ビタミン B₂ 不足のために起る口角炎と、全體の栄養が影響する母乳不足は逆に殖えて來ている。ビタミン B₂ 不足の口角炎は農村の方が都會より多くなつてきている。

農村に於ける栄養の不足の原因は米、麥、雜穀、いも類は農村では 9~9.5 割を占めており。都會の食物の 7~8 割に比べて遙かに多い。昭和 21 年 11 月の農村 1 人 1 日 2300 カロリーの内 1850 カロリーは米、いも類で、米は 1025 カロリーを占めている。一方魚、肉、卵などの動物性蛋白質は 1 日 5~7g しか食べていない。これは都會の 1/2 乃至 1/3 位にしか當らない。農村では白米の食べすぎと肉不足とで口角炎と脚氣症となつて現はれている。入手方法は農村では 2300 カロリーの内 2000 カロリーまでは自家生産、200 カロリーが配給、100 カロリーが自由購入となつている。即ち農村では自家生産の白米、麥、いも類を食べているが栄養上不合理な食べ方をしているのでカロリーは都會よりも多く取つているにも拘らず栄養障害を多く起している結果となつている、むじゆんも甚しい。

以上により栄養失調症の症状並びに其原因について述べたが、然らばこの栄養失調を防止する対策は如何、之れに就て記することにする。

先づ日本人 1 人 1 日の必要な熱量は 2100 カロリーであつて、此のカロリーを食品から取らねばならない、この熱量を取るには約 370g の炭水化物、20g の脂肪、70g の蛋白質を攝らねばならない。之等の平均のとれた食物をとる必要がある。朝、晝、晩と平均のとれた三食を取らねばならない。

日本人 1 日の必要な最低熱量は 1800 カロリーであるのに對して配給量では約 1200 カロリーしかとれない、それで 600 カロリーを補給せねばならない。

今年昭和 22 年 (1947 年) の日本の人口 7800 萬人として全國民を養ふに

は食糧が次の量だけ必要である。即ち

魚介	300 萬トン	醬油	60 萬トン
海藻類	60 "	豆類	60 "
肉	37 "	大豆	60 "
牛乳	60 "	野菜	900 "
鶏卵	30 "	いも類	900 "
油脂	30 "	果物	90 "
砂糖	30 "	穀類	1200 "
味噌	140 "		

あらゆる職業，年齢，性別を平均して全國民 1 人 1 日の必要栄養量を熱量 2150 カロリーとし，蛋白質 75 g をとるには，

米	400 g	豆	30 g
魚	100 g	芋	200 g
味噌	50 g	野菜，果物	400 g

昭和 22 年の日本人口を 7800 萬人と推定し，同年度の生産豫想量と上記必要量とを比較すると生産量の必要量に対する割合は次の通りである。

卵	16%	果物	88%
芋	88%	海藻類	83%
野菜	77%	穀類	100%
魚介	100%	豆類	30%
牛乳	1%	油脂	6%
砂糖	6%	肉類	16%
大豆	50%		

即ちこの不足分は内地増産か，輸入に待たねばならない。

先づ政策として内地食糧の増産をあらゆる方面におし進めねばならないが，又，輸入に期待する所多いので貿易の再開が緊急な所以である。

以上は食糧に就いてカロリー上から量の必要なことを論じたが，量と並んで其質に就いても考慮を拂はねばならない。

一般に動物性蛋白質を攝ることが必要で，アルギニン，ヒスチジン，リジン特にリジンに富んだ蛋白質がよいのである，各蛋白質の栄養價に就いては第 5 節第 6 節に於て記述したから其節を参照せられたい。支那では飢餓の時にはゼ

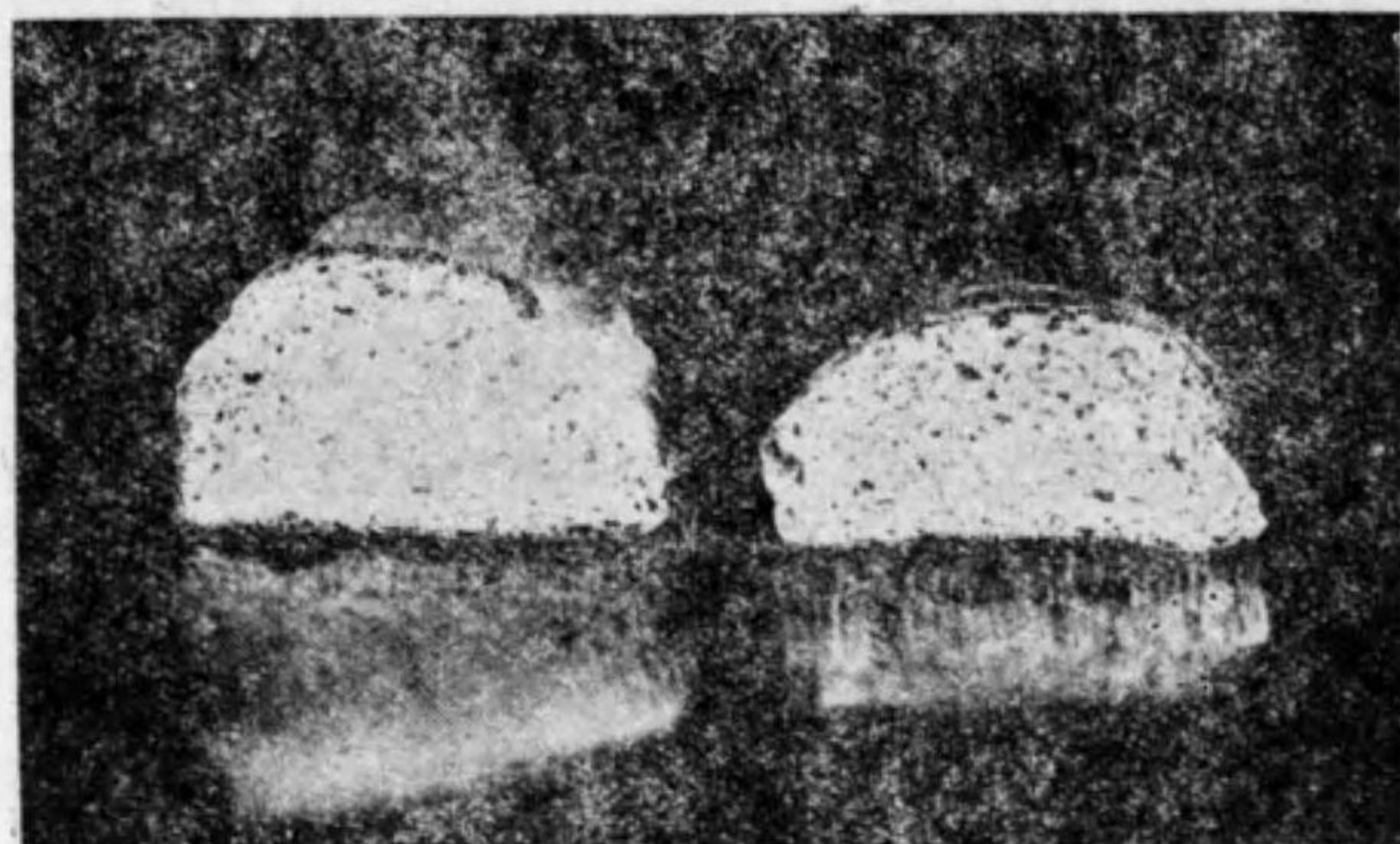
ラチンを食べる習慣があるそうであるがこれは學理的にも理由のあることでゼラチン中にはリジンを多量に含んでいるので栄養失調には利目があるといわれている。然しゼラチン中には栄養上必要な他のアミノ酸即ちシスチン，チロシン，トリプトファン等の 3 種のアミノ酸が全然缺乏しているので，ゼラチンのみの蛋白源では體蛋白質を組立てることは出来ないから注意を要する。又牛の骨其他動物の骨の中にはオsein (Osein) と稱する一種の蛋白質である有機物を含んでいるので骨を煮出したスープを食べても栄養失調には効果がある。

フィッシュミールの如き鱈その他の魚の粉食を用いると魚の頭も含まれ蛋白源として結構なものである。尚いなごその他の動物性蛋白の粉食もよい。

又先年著者は食用精製大豆粉を製造して小麦粉に對して 10—20% 位混ぜてパン，ビスケット，せんべいなどに焼いて一般の批評を求めたが，味もよく又栄養上からいつても大豆蛋白質の如き植物性では最も優良な蛋白質を含んでいるので最も適しているのである。尚糖尿病患者の食糧として當時東大附屬病院長の坂口康藏博士指導の下でレプロットなる製品が明治製菓會社で製造せられた事がある。甘味は果糖で付けてあり，糖尿病患者が食べても差支がないものであつた。第 13 圖，第 14 圖は大豆粉製パンと，菓子類，レプロットなどの寫眞である。糖尿病患者は澱粉質が攝れないからこの大豆粉の入つたパンは適當しているのである。

大豆粉の入つた菓子，パンは小麦粉製のものよりも蛋白質の量を 2 倍も多く含んでおり，その蛋白質は質的にも良好であつて貯藏性に富み，すぐに腹の減ることがなく，大豆粉を小麦粉に混ぜることは小麦粉の栄養價を補い高める上に極めて有効である。

近頃アメリカで製した脱脂大豆粉が配給されているが之れも上記の方法によつて小麦粉に 1—2 割混ぜてパンを焼いて食べるのが最も合理的で有効に利用出来る，栄養にもなりすたりがない。唯先にも述べた様に脱脂大豆粉だけを配給するので有効に利用せられることが少いから是非小麦粉と併せて配給すべきで，此點當局及び食糧營團に於て充分考慮して配給の方法を改善すべきである。



第13圖 大豆粉製パン類



第14圖 大豆粉製菓子及び糖尿病患者用菓子レプロット

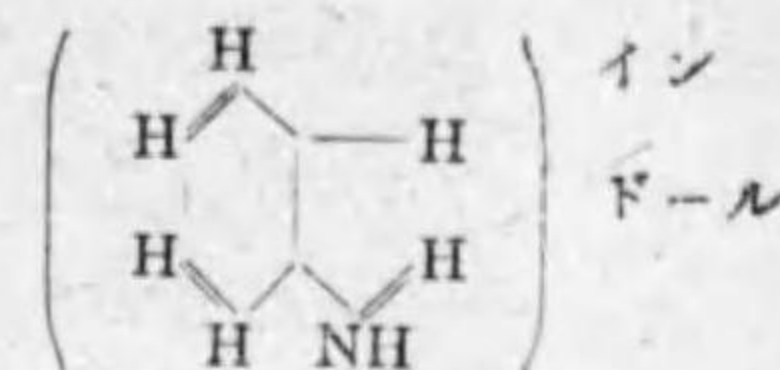
ことを痛感する。

フィッシュミールもパンに入れて焼くと栄養的に効果があること勿論である。粉食の場合には之等の點を考えるべきである。

動植物性蛋白質中養榮上必要なものはその蛋白質中に含まれているアミノ酸の種類と分量とによることは既に述べた。

シスチン、システイン、タウリン、メチオニン、グルタチオンなどは硫黄を含んだアミノ酸で、之等含硫黄アミノ酸は養榮上缺くことの出来ないことは理論上からも実験上からも明になつてきた。シスチンは毛髪を生成する成分で毛髪を生成するにはシスチンが必要である。

トリプトファンはアミノ酸の中でインドール核を持つておる唯一のもので他のアミノ酸で代用出来ない。又動物体内でインドール核は合成できない。所で尿中からトリプトファンの分解物が排泄せられるのでこの失はれるものは食物から補つていかねばならない、それでトリプトファンは養榮上どうしても必要である。



チロシンはベンゾール核を持つたアミノ酸である、アミノ酸の内ではベンゾール核を持つてゐるものはチロシンとフェニルアラニンとである。此兩方のものの差異は OH 基があるかないかである。チロシンには OH 基がある。動物體はベンゾール核をこわすことは出来るが合成することは出来ないでチロシンとフェニルアラニンの兩者ともない場合には動物は發育しない、しかしいづれか一方があるとよい。ベンゾール化合物が動物体内を通る間に其核に OH を付けるものである。

アルギニン、ヒスチチン、リジンは之れをチアミノ酸と總稱して鹽基性アミノ酸であつて養榮上缺くことの出来ないものである。プロタミン中にはアルギニンを80%以上が含まれ、ヘモグロビンの中のグロビンはヒストンの一種であつて、その中に12%以上のヒスチチンが含まれている。水産動物の筋肉にはリジンが多く含まれている、リジンは絶対に養榮上必要である、王蜀黍蛋白質のツェイン中にはリジンとトリプトファンとが缺けており動物は發育が出来ない。リジンは動物の腦物質の蛋白中に含まれているノルロイシン (Norleucine) と似ており、ノルロイシンはリジンの代用をするのである。動物が發育していくには細胞が分裂していく、しかして多數の細胞質を造るものである、細胞核はニュークレイン酸が主成分であつてニュークレイン酸はプリン、ピリミチン鹽基から構成せられている。即ちプリン鹽基が体内で蛋白質から合成せられるのである。アルギニン、ヒスチチンからプリン鹽基、ピリミチン鹽基を含んだニュークレイン酸が生成せられるのである。アルギニンとヒスチチンとがあるために動物は發育し繁殖していくのである。アルギニンとヒスチチンとはこの意味

に於て重要である。

多くのアミノ酸は多く動物の体内でアミノ基 (NH₂) を消費して、変化を受けて炭水化物のグルコースとなる。動物が食物を摂取せないときはグルコースを蛋白質から補給するのである。蛋白質が減じて体重がへるのである。

シスチン、システイン、タウリンなどは生物体内に広く分布せられており、メチオニン、ホモシスチン、グルタチオンなども栄養上重要な意義のあるものである。

栄養失調を防止するに動物性蛋白質を魚肉より一體どの位とつたらよいかといふに動物性蛋白質は大人 1 人 1 食平均 8—10g を摂取するのが適當で、3 食に分けて食べるのが栄養上よい。

之等栄養上必要なるアミノ酸を多く含んだ蛋白質を取つて栄養失調にならない様に注意する必要がある、必ずしも高價なものでなくとも補給出来る。

次にビタミン類による栄養失調、栄養障害であるがビタミン A が缺乏すると夜盲症其他の眼疾、發育不良、結核其他病原菌への抵抗力が減少して結核其他の疾病にかかり易くなる。其性状は脂肪に溶け、熱に強く酸化され易い、カロチン (Carotin C₄₀H₅₆) はビタミン A の本態であつてビタミン A の効果を持つている。ビタミン A は魚卵、卵黄、人参、南瓜、肝臓、バター、大根菜、ほうれん草、トマト、海苔、みかんの皮などに存在する。食品中ビタミン A の含有量は 100g 當り國際單位は次の通りである。

	卵黄	大根	大根菜	人参	なす	胡瓜	南瓜	トマト
ビタミンA(國際單位)	2500	0	5300	13800	20	100	500	400

1 日所要量は 3000 單位内外である。

ビタミン B₁ の缺乏症は脚が變色してむくむ脚氣病、發育不良、多發性神經炎、ビタミン B₂ 群(ビタミン B₆ はその中の 1 因子である) 缺乏は皮膚炎(ペラグラ)を起す。性質は水に可溶性で熱に弱く、アルカリに弱い。穀物類の胚芽、糠、豆類、そば、人参、芋、卵黄、牛豚肉、乳類、肝臓、貝類、青菜、トマトなどに存在する。各食品 100g 中の γ(0.001 mg) 量は

	鶏卵	牛肉	米糠	大豆	人参	トマト
B ₁ (γ)	260	70-150	2000	420	66	100
	鮭	牛肉	米糠	小麦胚子	精密	豌豆粉
B ₂ (γ)	200	100	1000	500	400	130

ビタミン B₁, B₂ 1 人 1 日所要攝取量は何れも 1mg 内外である。

ビタミン C の缺乏症は壞血病、骨齒の發育不良、貧血などでその性状は水に溶け熱及びアルカリに弱い。存在は新鮮な野菜即ち大根菜、人参、トマト、キャベツ、もやし、果實、レモン、夏みかんに特に多く、ネーブル、みかん、緑茶などに含まれている。ビタミン C の含有量は

	大根菜	夏みかん皮	柿	レモン汁	小松菜	緑茶	南瓜	キャベツ
ビタミン C (mg)	95.5	75.8	71.8	41	61.6	220	23	41.6

日本人 1 日所要攝取量は 40mg である。

ビタミン D の缺乏症は佝僂病、腺病質、骨齒の發育不良で、その性質は脂肪に溶ける、熱、酸、アルカリに強い、日光浴により皮膚下に生ずるエルゴステロールに日光照射を行ふと生ずる。

肝臓、鱈、鮭、卵黄、干魚、乾物、バター、酵母、椎茸などに存在する。

	鱈肝油	鮭肝油	鰵肝油	鮫肝油
B. D. (國際單位 I. E.)	50—200	200—1200	200—500	50
	大鮮肝油	鮪肝油	鰻肝油	
B. D. (I. E.)	100—4000	16000—61000	2000	

かつて驛に集つた浮浪者、行路病者、戦争中密林中に逃げ込んだ軍屬などはビタミン缺乏者で、例へば紫色の齒ぐきをむき出して眠つて居るのはビタミン C 缺乏の壞血病者で、脚が黄くむくんでいるものはビタミン B₁ 缺乏の脚氣病者である。密林中に逃げ込んだ軍屬は皮膚炎に胃され、ビタミン B₆ の缺乏症であつた。

又農村では白米のたべすぎと蛋白の不足のためにビタミン B₂ の不足をきたし、栄養障害を起し脚氣症状とか、口角炎とか、母乳不足などの栄養不足からくる影響はふえてきておるのである。

都會人はビタミン缺乏を防止するためにビタミン類の多い青菜類を造り、新鮮なる野菜を食べてビタミン缺乏から起る栄養失調を防ぐことが肝要である。

日本人は一體に穀類に偏重である、よつて之れをさけて、將來 8000 萬人の日本國民をこの狭い國土で養つていくには食糧構成を如何にすればよいかと經濟安定本部では國民食糧審議會營養部に依頼して研究した結果によると、日本人 1 日 1 人當りの食糧攝取所要 2100 カロリーを決定して次の所要量を示した。即ち

日本人 1 人 1 日所要攝収量

熱量	2100 カロリー	
蛋白質	70 g	但し動物性蛋白質 1/4 以上
脂肪	2.5 g	
石灰 (Ca)	0.5 g	
鐵 (Fe)	10 mg	
ビタミン A	3000 國際單位内外	
ビタミン B ₁	1 mg 内外	
ビタミン B ₂	1 mg 内外	
ビタミン C	40 mg 内外	
食鹽	15 g 内外	

これに基いて將來の食糧生産、配給、貯藏、加工計畫などが進められている。尙 10 年後の理想的な食生活の献立の試案がつくられた。それによると。

朝はパン、バター、紅茶、ハム、りんご入りのフレンチサラダ

晝は馬鈴薯を主とした牛乳、鮭入りのライスカレー

夜は主食が米飯で鮭のさしみに呉汁、ほうれん草の卵子卷、福神漬

これは従來の穀類偏重を避けた點が注目せられる。

味噌、醤油は蛋白應用工業中重要なもので、日本の食糧關係に於て古くより行はれて來て今日も大切なものである。本書では紙面の都合上割愛するの止むを得ざる次第である。

第4章 蛋白質と住其他生活との關係

1. 蛋白質接着劑と住

ペニヤ板はむかしエジプトの全盛時代に初めて出現したもので其歴史は非常に古い。古代より象牙、金屬、寶石等より裝飾用の家具類が創造せられた一方に於て優秀な木材が利用せられた。17~18 世紀頃からペニヤ板が彫刻、或は裝飾の目的のために用いられた。その後ペニヤ板はまつすぐな表面を持つものとして次第に發達したが又一方その切斷面の形が彎曲したもの、不規則なものまで作られる様になつた。19 世紀の半頃に至つて人工的に、裝飾といふ點からペニヤ板の歴史的飛躍を來した。即ち木材はその儘の状態で使用することは殆んどなく、何枚かの薄い板に切り、丸材と共にしめつける方法である。出來た製品は非常に高價になるが美しく、薄い板が重り合つて全體として調和のとれたものとし、又木理を均一にし色も同じ様にそろえたのである。かくペニヤ板の進歩と共に益々その利用範圍がひろがり遂に形の曲つたものまでも應用されるようになった。その時代の家具や器具はそれで造られている。これが合せ板の起元である。

20 世紀の初期に至つて木材としてのあらゆる強度を増し、その品質をも向上させるために丸材より取つた薄い板、即ちペニヤ板を幾枚か重ね合せて之れを接着する方法が行はれる様になり、このペニヤ板及び合せ板との價値に科學的認識が高められるようになった。

合せ板とは木材の部分的要素を接着によつて堅く結合したものである。この場合各要素を組合せると、それ等が天候によつて起る長さの變化をなるべく防ぐ様な方法が取られる、かような結合即ち接着によつて各要素の内部に起る膨脹、收縮による内部應力の發生が打消されるのである。

合せ板にすることの利點は丸材の内部應力は平均されていないが、之れを一