新蛋白質人造纖維

(J. F. Tournier, *Rusta*, 1938, 13, 17)

大江秀雄 譯

羊毛を眞似た人造纖維アルブミノイドを成分とするそれは羊毛を輸入に仰がねばならぬ國々に於て特に注目されてゐる。蛋白質纖維としてはラニタールが最も著名なるは言ふまでも無い。獨逸に於ては、合成レジンとビスコースを複合せしめた商品名アルチラナ(Artilana)なる人造纖維がある。又動物纖維を元としたアルブミノイド系纖維でカルノフィル(Carnofil) カルゴ(Cargau) と言ふ纖維が近頃評判されだしたが、一般化するとは思はれない。A. Chibnall, K. Bailey, W. Astbury等三名の英國人が得た(1935~1936) 一連の特許は蛋白質の變性を利用したものであるが誠に興味深いものがある。蛋白質の變性(denaturation)を知るには彼等三名の最近得た特許(E. P. 467704; 467812) か蛋白化學、變性と凝固に關する公刊物を讀むがよい。技術書の不正確な爲ではあるが、蛋白質の變性と凝固とを混同してゐるものが多い。變性と言ふ語を定義することはむづかしい。親液性コロイドとして純水に分散してゐた蛋白が重大な修正を受けて、純水又は稀薄鹽溶液に對する溶解度を失することは確かである。酸アルカリ等を加へると、變性された蛋白は、溶解したまゝであるか、又は一度分離した後再び分散する。親液性では最早なく、疎液性である。又變性現象は、凝固、浮遊に先行する現象である。1935に此等三名の英人は Biological Journal (1935, 29, 2351)にX線によるグロブリン(globuline)の構造變性を研究し發表した。

蛋白質は一連の中間物を經て完全な變性に到達する。即ち最終纖維狀生成物は Kelatine のそれに似てゐる。生化學書に見受ける蛋白質は結晶質なる事項は、ポリペプチドの特殊相互結合よりなる大分子と考へることが出来る。グロビュレール蛋白はグロビュリンと結合してなくもよい。後者は稀薄溶液に可溶の環狀蛋白分子である。

又グロビュレール蛋白は、ミオミン、ゼラチン、フィブロイン、ケラチン等とも區別さる。蛋白質は變性變質してグロビュレール結合が消失し、或種の配列をせるポリペプチド鎖がケラチン其物に見受けるが如く、平行束に集積する。數多くある二重結合の一部が破壊せられる以外には化學的分解は生じない。酸基とペプチド間の結合を消失せしむる通常化學反應は強酸、アルカリを作用さすことにより生ずるが、此の現象とは異なる。變性變質し得る植物性グロビュレール蛋白質が新纖維原料となる。得た糸を引げると此の構造は β -ケラチンに類似してゐる。實驗的結果によると、植物性蛋白、大豆グロビュリン、蓖麻種子グロビュリン等は良い。溶剤としては、尿素水溶液がよい。此の溶媒は變性變質した物質を分散せしむ。良い結果を得んとするならば、尿素の外にチオユレア：ソジウムサルホシアノール：アセトアミド：ユレタン：低分子量アリコイル：ホルムアルデヒド：ソジウムサリチレート等を加へる。

實驗結果によれば、粘度は或る範圍内におくがよい。早過ぎの沈澱凝膠を防ぎ可紡ならしむる爲に紡糸助剤を加へる。此れは溶液を可紡とし紡糸した糸の糸質を良好ならしめる。助紡剤としては、グリコール：ホルムアルデヒド：ベンツアルデヒド：エチレンオキシド：サリチル酸のグリシド：ゼラチン：アセトフェノン：グリセリン Sorbitol：グルコース等がある。實驗によると0.3%のグリオギザル重合體は落花生グロビュリンを數時間水溶液中で安定ならしめ、此れより紡糸した糸は外觀強力を増す。蛋白質は溶液の作用で變性變質するが、溶解前には此の最終行程は起らぬ方がよい。從つて變性變質せる蛋白質を分散能力ある溶媒にて分散せしめ然る後に保護コロイドを添加する。溶液の粘度は、蛋白質が異なるにつれ、又尿素の濃度、溫度等により變化がある。

紡糸浴は他の人造繊維の紡糸浴が便利である。紡糸して得た繊維は性質を修正する爲に後処理にかける。例へばグリセリンとか Sorbitol 等一種又は數種の紡糸助処理浴に浸ける。ホルマリン:カリウムバイクロメート:クロム明礬:タンニン酸:ピクリン酸等で處理すると強力を増す。柔軟性は蠟例ばパラヒンワックスの溶液に手早く浸すと良好となる。又カルナバ・ワックス:カンデリア・ワックス等も良い。以上の處理は糸條を緊張して行はなくてはならぬ。乾燥の時も緊張して行へば尙良い。かくの如くに行つて得た繊維は天然絹糸、羊毛と全く同然であると特許は主張してゐるが下に2・3の例を示すことゝする。

a) 落花生グロビユリン使用。乳鉢で次の處理法で細粉とす。

35部の12%水分を有す風乾落花生グロビユリン。

25部の結晶尿素。5部の結晶チオユレア。1部の Sorbitol。

次に78部の水に1部のゼラチン 0.5部のグリオキザル重合體を溶かす。落花生グロビユリン混合物に靜に擴散しつゝ加へ分散が完全になる如くする。次で濾過し濾過は少量の鐵をも除く爲に回轉數の大なる遠心分離機にかける。以上の如く處理した液を20時間熟成する。此の間に粘度は上昇し、徐々に紡糸に適する様になる。斯の如くして得た紡糸液は2日から6日目の間に紡糸に最適となる。6日目程となると不可逆性凝固をする危険がある。紡糸浴としては、次の如くである。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15部; ZnCl_2 2部; 濃硫酸 4.5部; グリセリン 10部; 水75部; 浴温は 50°C 浴長 15cm. 紡糸速度は 130~150 meter.

又ボビンを水とグリセリンが半々又は25%の Sorbitol 水溶液を浴成分とする第2浴中で回轉さすことも良い。

第2浴と同一成分の第3浴に糸を少なくとも2時間浸し糸を柔らかくする。此れは第2浴と同様常温である。第4の浴は40%のフォルマリンを含有し常温で12時間處理する。次に注意深く水洗乾燥する。水洗乾燥した糸を0.1%の尿素水に浸すと外觀がよくなる。15分間5%のバラヒンを含んだオリブ油にて處理すると光澤がよくなる。

b) 蓖麻種子グロブリン使用

風乾蓖麻種子グロブリン25部、ホルマリン40% 2部、グリセリン 2部。次に30部の結晶尿素を徐々に加へる。

紡糸浴 Na_2SO_3 10部、氷醋酸 5部、40% ホルマリン 2.5部、水 80部

紡糸速度 70~80m 處理法は a に同じ。

c) カゼイン使用

78部の水に次の物質を加へる。1部のゼラチン 2部のホルマリン (4%) 30部の結晶尿素、1部のサルチル酸。

乳鉢に以上の液を入れて此れに40部の風乾カゼインを靜に攪拌しつゝ入れる。カゼインは直に溶解す。粘度高く氣泡を除く爲に遠心分離機にかける。濾過し再び遠心機にかける。粘度は最初の6日間に上昇し次で一定す。紡糸浴としては次の組成を用ふ。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10部、 ZnCl_2 2部 氷醋酸5部 水 75部

$35\sim 40^\circ\text{C}$ 以上で紡糸す。13~140米毎分。25% Sorbitol 水溶液或はグリセリン水半々の第2浴に捲取機がある。第3浴は第2浴に同じく此れに少なくとも2時間浸す。次で常温で18時間ホルマリンにつける。十分水洗乾燥す。

以上の例では此の繊維の品質を正確に評價することは困難である。又工業化して同じ様式で出來るとも思はれぬが、蛋白化學に關する限り古くから知られ反應化學的には十分根據があり、且廉い豊かなアルブミノイドを利用し得るので興味深きものがある。特にカゼインの如きは今日まで何等興味ある利用法を聞かない。