キチンの高分子化学的研究 (第 5 報)*

キチンのカルボキシメチル化

沖 増 哲 (広島女子短期大学)

昭和 32 年 8 月 27 日 受理

キチンは化学構造の上からも又資源的にも植物界のセルローズにもとえられるべきものと考えられていながら、その高分子化学的研究は勿論のこと応用についても注目すべき研究はほとんどなされていない。このようにキチンの研究が著しく遅れている原因は、そのアミノアセチル基による強大な結晶構造にもとづく強い化学抵抗性のために、それを可溶性誘導体に変えることの困難性にある。しかるに著者は前報までに述べた如く、キチンにエチレンオキサイドを作用させることにより水溶性誘導体を作ること成功し、更にそれらの高分子化学的性質を究明し新しい用途も開拓することができたが、なお他の基例えばカルボキシル基をキチン分子に結合させることによって水溶性にすることができるとも知れない。このような考えでキチンのカルボキシメチル (以下 CM と略す) 化を試み、水溶性のカルボキシメチルキトザン (以下 CMC と略す) を作ることができたので、先ずその製造条件を検討した。

多糖類の CM 化については、カルボキシメチルセルローズが糊料、粘結料或いは学術的に高分子電解質の研究試料として多方面で利用されているにもかかわらず、学問的研究は極めて少い。最近、勝浦ら⁽¹⁾が少し詳細に研究しているが極めて定性的である。

多糖類の CM 化は苛性ソーダの存在下でモノクロール酢酸ソーダ (以下 ClAcONa と略す) を作用させることによって起る。これを式で書く次の如くである。

この場合 ClAcONa は主反応の CM 化の外に副反応として苛性ソーダにより分解されて次第に減少する。従って、合理的な CM 化の条件を決定するためには、主反応の機構だけでなく副反応である ClAcONa の分解反応についても吟味しなくてはならない。

著者は一般多糖類の CM 化にも適用できるような合理的な反応条件を確立する目的で、キチンに分散 (均一) 状態で ClAcONa を作用させ CM 化の様態を動力学的に研究し、これを ClAcONa の苛性ソーダによる分解反応のそれと比較考察した。

実 験 方 法

1. キチンの CM 化度の測定法 CM 化度はさきに報告したカルボキシメチルセルローズの CM 化度⁽²⁾の測定又はベクチン⁽³⁾、アルギン酸⁽⁴⁾の定量と同様にコロイド滴定法によって測定した。

第 1 図 CMCNa 溶液のコロイド滴定曲線

—○— 試料 1 (CM 化度 71.6%, 脱酢酸化度 58.0%) 0.2000g/100cc
 —●— " 2 (" 61.8%, " 62.8%) 0.2012 "
 コロイド滴定値は溶液 5cc についての値である。

然し CMC は分子内にカルボキシル基の外にアミノ基をもつので、そのコロイド滴定曲線は例えば第 1 図の如くで、カルボキシメチルセルローズ等のそれとは相当異なる。この図でコロイド滴定値は溶液 5cc をとり、酸性側はそれを N/400 PVSK (ポリビニールアルコール硫酸エステル加里) で滴定し、他方アルカリ性側はそれに N/200 MGC (N-メチルグリコールキトザン) 10cc を加え N/400 PVSK で逆滴定し滴定値を盲験値より差引いて求めたものである。pH 約 6.2

又は 6.8 は等電点で、それよりアルカリ性又は酸性になるとコロイド滴定値は次第に増加し、pH 約 11 以上又は 3 以下ではほぼ一定となる。従って pH 約 11

* Studies on Chitin from the Standpoints of Polymer Chemistry. Part V. Carboxymethylation of Chitin.

By Satoshi OKIMASU (Hiroshima Women's College)

第1表 キチンのCM化実験

時間 t (分)	ClAcONa 減少量 x (mol/kg)	ClAcONa 減少率 (%)	CM化された キチン量 x' (mol/kg)	CM化度 (%)	$k \times 10^3$ (mol/kg/min.)
NaOH 濃度 10.0%, $a=0.848$ mol/kg, $b=0.0606$ mol/kg, 温度 25°					
0	0	0	0	0	—
90	0.084	9.9	0.0008	1.3	—
180	0.154	18.2	0.0141	23.3	4.52
240	0.198	23.4	0.0236	39.0	4.25
282	0.222	26.2	0.0296	48.9	4.45
330	0.254	30.0	0.0346	57.1	4.30
390	0.288	34.0	0.0379	62.5	3.72
450	0.328	38.7	0.0392	64.7	2.93
510	0.356	42.0	0.0409	67.5	2.55
600	0.394	46.5	0.0432	71.3	2.20
720	0.448	52.8	0.0459	75.8	1.87

$$k_{t=0} = 4.67 \times 10^{-3}$$

NaOH 濃度 14.3%, $a=0.844$ mol/kg, $b=0.0598$ mol/kg, 温度 15°					
0	0.002	0.24	0	0	—
60	0.042	4.98	0	0	—
150	0.106	12.6	0	0	—
210	0.142	16.8	0.0054	9.03	—
270	0.172	20.4	0.0133	22.2	2.87
342	0.206	24.4	0.0209	35.0	2.78
426	0.258	30.6	0.0279	46.7	2.52

$$k_{t=0} = 3.00 \times 10^{-3}$$

NaOH 濃度 14.3%, $a=0.848$ mol/kg, $b=0.0598$ mol/kg, 温度 25°					
0	0.006	0.71	0	0	—
60	0.152	17.9	0.0059	9.87	—
84	0.210	24.8	0.0176	29.4	10.2
102	0.240	28.3	0.0234	39.1	9.64
120	0.262	30.9	0.0282	47.2	9.40
150	0.320	37.7	0.0338	56.5	7.87
180	0.356	42.0	0.0373	62.4	6.80
210	0.400	47.2	0.0399	66.7	5.72
270	0.466	55.0	0.0430	71.9	4.20
360	0.546	64.4	0.0447	74.8	2.28
480	0.622	73.4	0.0466	78.0	1.05

$$k_{t=0} = 11.2 \times 10^{-3}$$

NaOH 濃度 14.3%, $a=0.848$ mol/kg, $b=0.0598$ mol/kg, 温度 30°					
0	0.018	2.12	0	0	—
30	0.138	16.3	0.00022	0.37	—
42	0.184	21.7	0.0060	10.0	—
48	0.204	24.1	0.0112	18.7	19.8
60	0.236	27.8	0.0219	36.6	(24.3)
72	0.274	32.3	0.0264	44.2	18.1
90	0.326	38.5	0.0333	55.7	16.0
120	0.404	47.6	0.0391	65.4	11.7
180	0.530	62.5	0.0438	73.2	5.68
300	0.644	75.9	0.0479	80.1	2.10

$$k_{t=0} = 20.8 \times 10^{-3}$$

NaOH 濃度 19.7%, $a=0.836$ mol/kg, $b=0.0600$ mol/kg, 温度 25°					
0	0.026	3.1	0	0	—
24	0.166	19.9	0.0015	2.50	—
30	0.196	23.5	0.0020	3.33	—
36	0.236	28.2	0.0043	7.17	—
60	0.346	41.4	0.0173	28.8	—
90	0.458	54.8	0.0265	44.2	—
120	0.536	64.1	0.0315	52.5	—
210	0.674	80.7	0.0377	62.8	—
300	0.728	87.1	0.0420	70.0	—

* a 及び b はそれぞれ ClAcONa 及びキチンの初濃度である。なお速度恒数 k は CM 化度 10% の時の時間を反応開始点 (0 分) とし、その時の a 及び b から次式、

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x')} \quad \text{に従って計算した。又 CM 基はグルコサミン基に最大 1 個結合しうるものとした。}$$

の時のコロイド滴定値を基にして CM 化度を求めることができる。なお、CM 化度はキチンのグルコサミン基 100 個につく CM 基の数で表わした。又 pH 約 3 の時のコロイド滴定値をとれば脱酢酸化度を知ることとも可能である。

2. キチンの CM 化実験

カニの甲殻より分離した粉末キチン (水分 12.03%) 10 g を 42 % 苛性ソーダ 60 g に浸漬し減圧にして室温に一夜放置してアルカリキチンにする。これに細かく砕いた氷を 130 g 加え、よく攪拌混合すると粘稠なキチン分散液が得られる。これから 20 g 宛とり、苛性ソーダ濃度 10.0、14.3 及び 19.7% の三種類について CM 化を試みた。即ち予め重量を秤った三角フラスコに約 4 N ClAcONa 溶液を 15 cc とり、一定量の水 (苛性ソーダ濃度によりそれぞれ 22, 17 及び 9 cc を用いる) を加え、約 -10° に冷却しておく。これに冷却した所定量の約 50% 苛性ソーダ (苛性ソーダ濃度によりそれぞれ 6, 10 及び 15 cc を用いる) をよく攪拌しつつ滴加加える。この混合溶液をキチン分散液 20 g に加え、よく攪拌しつつその温度を所定温度まで上げて反応を開始する。反応開始直後及び所定時間毎に溶液約 2 cc をとり出し ClAcONa の減少量及び CM 化度を測定する。なお混合溶液を加え終わった後に三角フラスコの重量を秤りキチン分散液への添加量を知る。各実験において系の全重量は約 71 g (約 60 cc) でキチン及び ClAcONa の濃度は何れもほぼ同一である。又苛性ソーダ濃度 19.7% の場合は系全体がゼリー状を呈し幾

分不均一であった。

ClAcONa の減少量及び CM 化度の増加は次の如くして測定した。即ち三角フラスコに苛性ソーダを中和するよりも過剰量の N/2 塩酸を入れてその重量を秤っておき、それに試料約 2 cc をとり出し重量を秤って試料の採取量を知る。これをフェノールフタレンを指示薬として N/5 苛性ソーダで逆滴定し、消費された苛性ソーダの量を知る。この値から ClAcONa の減少量を求める。次に、これを水で全容 100 cc とし、その中から 10cc をとり前項のコロイド滴定法で CM 化度を測る。

3. ClAcONa の苛性ソーダによる分解実験 約 40% モノクロール酢酸水溶液を水で十分冷却しておき、粉末炭酸ソーダで精確に中和する。この ClAcONa 溶液一定量と約 20 N 苛性ソーダを計算量の水でうすめた溶液一定量とを別別に恒温槽中に浸す。所定温度に達した後、苛性ソーダ溶液に ClAcONa 溶液を加え速かに攪拌して反応を開始する。反応開始直後及び所定時間毎に、溶液 3 又は 5 cc を予め苛性ソーダを中和するよりも過剰量の N/2 塩酸を入れた三角フラスコ中にとり出し、反応を停止する。次にフェノールフタレンを指示薬として N/5 苛性ソーダで逆滴定し、消費された苛性ソーダの量を求める。これから分解した ClAcONa の量を算出する。

実験結果及び考察

CM 化及び ClAcONa の苛性ソーダによる分解の実験結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

第 2 表 ClAcONa の苛性ソーダによる分解実験

時 間	ClAcONa 分解量 $x(\text{mol/l})$	分解度 (%)	$k \times 10^3$ (mol/l/min.)	時 間	ClAcONa 分解量 $x(\text{mol/l})$	分解度 (%)	$k \times 10^3$ (mol/l/min.)
$a=0.692 \text{ mol/l}, b=0.600 \text{ mol/l}, \text{温度 } 60^\circ$				$a=3.325 \text{ mol/l}, b=1.265 \text{ mol/l}, \text{温度 } 40^\circ$			
15	0.037	6.17	(6.27)	10	0.090	7.1	(2.26)
30	0.074	12.3	6.72	30	0.262	20.7	2.43
50	0.117	19.5	6.92	64	0.497	39.3	2.55
80	0.165	27.5	6.67	120	0.745	58.9	2.57
120	0.225	37.5	6.93	180	0.895	70.7	2.47
180	0.282	47.0	6.79	280	1.025	81.0	2.24
240	0.333	55.5	6.92	390	1.083	85.6	(1.92)
300	0.365	60.8	6.77	$k=2.45 \times 10^{-3}$			
360	0.387	64.5	(6.50)	$a=4.65 \text{ mol/l}, b=1.320 \text{ mol/l}, \text{温度 } 40^\circ$			
480	0.427	71.2	(6.48)	5	0.120	9.1	4.15
570	0.449	74.8	(6.42)	10	0.221	16.7	4.02
$k=6.82 \times 10^{-3}$				20	0.402	30.3	4.07
$a=0.718 \text{ mol/l}, b=0.611 \text{ mol/l}, \text{温度 } 70^\circ$				40.2	0.640	48.5	3.85
5.25	0.038	6.22	(17.30)	62	0.850	64.4	4.03
9.80	0.069	11.3	(16.95)	98	1.013	76.5	(3.68)
14.8	0.103	16.9	18.25	$k=4.02 \times 10^{-3}$			
25.3	0.160	26.2	18.65	$a=6.66 \text{ mol/l}, b=1.240 \text{ mol/l}, \text{温度 } 40^\circ$			
35	0.203	33.2	18.75	5.2	0.430	34.7	12.73
50	0.253	41.4	18.45	9.1	0.632	50.8	12.40
70	0.309	50.6	18.70	12	0.763	61.3	12.75
105	0.376	61.5	18.85	16	0.880	71.0	12.64
150	0.420	68.8	(17.50)	21	0.961	77.4	11.73
$k=18.6 \times 10^{-3}$				30	1.041	83.9	(10.18)
$a=1.475 \text{ mol/l}, b=1.204 \text{ mol/l}, \text{温度 } 40^\circ$				50	1.174	94.4	(9.90)
42	0.085	7.06	1.23	$k=12.5 \times 10^{-3}$			
80	0.152	12.6	1.21	$a=6.71 \text{ mol/l}, b=1.290 \text{ mol/l}, \text{温度 } 30^\circ$			
155	0.266	22.1	1.21	3	0.120	9.3	(4.89)
245	0.379	31.5	1.18	6	0.191	14.7	4.02
430	0.551	45.8	1.24	10	0.311	24.0	4.20
$k=1.21 \times 10^{-3}$				15	0.403	31.0	3.81
$a=3.315 \text{ mol/l}, b=1.271 \text{ mol/l}, \text{温度 } 50^\circ$				20	0.527	40.3	4.12
5	0.145	11.4	(6.74)	30	0.650	50.4	3.68
10	0.275	21.6	7.73	40	0.747	58.1	3.47
18	0.445	35.0	7.81	60	0.942	72.8	3.55
30	0.625	49.2	7.65	80	1.041	80.6	3.40
50	0.829	65.2	7.55	120	1.180	91.5	3.49
81	1.011	79.5	7.40	180	1.233	95.4	(2.93)
120	1.133	89.2	7.36	$k=3.75 \times 10^{-3}$			
$k=7.60 \times 10^{-3}$							

* a 及び b はそれぞれ苛性ソーダ及び ClAcONa の初濃度である。なお、速度恒数 k は 2 分子反応式 $k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ に従って計算した。

第2図 CM 化度と反応時間との関係

1.	温度 30°, 苛性ソーダ濃度 14.3%
2.	" 25°, " 14.3%
3.	" 25°, " 19.7%
4.	" 25°, " 10.0%
5.	" 15°, " 14.3%

第3図 苛性ソーダによる ClAcONa の分解の速度
恒数と苛性ソーダ濃度との関係 (温度 40°)

CM 化反応は一般的には 2 分子反応と考えられる。しかし、ClAcONa はキチンの CM 化に消費される以外に苛性ソーダにより分解されるため、2 分子反応式に従って速度恒数 k を計算するにはその補正を行わなくてはならない。又第 2 図の CM 化と時間の関係に見る如く、CM 化度約 10% に達するまでは反応に誘導期間が認められるので、この点も考慮する必要がある。従って第 1 表の k の計算では、CM 化度 10% の時の時間を反応開始点とみなしその時のキチン及び ClAcONa の濃度を初濃度とし、又各時間後に反応したそれらの量はそれぞれその時の実際量を用いた。しかし、このようにして計算した k は何れの場合も恒数とはならず、反応の進行につれて次第に小さくなる。これはかかる補正を行っても厳密な意味では CM 化反応は 2 分子反応式に従わないことを意味するものであるが、それらの k を時間零まで外挿して求めた $k_{t=0}$ は一応理想的な CM 化反応の速度恒数と考えられる。

他方、2 分子反応式に従って計算した ClAcONa の苛性ソーダによる分解反応の k は反応の全過程を通じてほぼ一定で恒数となる。しかし、第 3 図の如く k は苛性ソーダ濃度が高くなるにつれて増加し、特に約 5 N 位から急激に増大する。このことは ClAcONa の分解反応は正しい意味での 2 分子反応ではなく、見かけ上 2 分子反応式に従うにすぎないことを示すものである。

このように CM 化反応及び ClAcONa の分解反応の機構は相当複雑で、その解析のためには更に詳細な実験を必要とするが、ここではこれらの実験結果を基として CM 化には如何なる反応条件が最も適当であるかについて考察する。

1. 苛性ソーダ濃度 今、第 1 表の $k_{t=0}$ より、温度 25° で苛性ソーダ濃度を 10.0% から 1.43 倍 (14.3%) に増す場合の CM 化の反応速度の増加倍率 β を求めると 2.40 である。又第 2 図を CM 化度 10% の点を反応開始点として書きかえ、それより CM 化度 50% に達するまでの時間を求めその逆数が CM 化の反応速度に比例すると考えて β を計算すると、10.0→14.3% の場合 2.14、14.3→19.7% (1.38 倍) の場合 1.14 である。即ち CM 化の反応速度は苛性ソーダ濃度が濃いほど急速であるが、その濃度が 20% 近くなると β は急に低下する。このことは第 2 図からも窺うことができ、CM 化度においても同様である。

他方、ClAcONa の分解反応の速度は第 3 図から分る如く、苛性ソーダ濃度が濃いほど急速でその濃度に正比例せず、特にこの傾向はその濃度が約 5 N をこえると急に著しくなる。即ち、第 3 図から苛性ソーダ濃度の増加による β を求めると、10.0→14.3 g/100 cc の場合 1.50、14.3→19.7 g/100 cc の場合 1.70 で、苛性ソーダ濃度の増大につれて β は増加する。

以上の如く、苛性ソーダ濃度約 15% 前後ではその濃度変化の CM 化に及ぼす影響は ClAcONa の分解に及ぼすそれよりも顕著であるが、その濃度が 20% 近くなるとその影響は逆になる。これは苛性ソーダ濃度が約 20% 近くの場合は反応系が弱いゼリー状を呈し可成り不均一になるため、CM 化の反応速度は遅くなるにもかかわらず、ClAcONa の分解速度は逆に急激に速やかになることに起因するものであろう。かくて、CM 化の時の苛性

ソーダ濃度は反応系が不均一にならない限りでは、できるだけ濃い方が有利であると結論できる。

2. 反応温度 上に述べた如く $k_{t=0}$ は理想的な CM 化反応の速度恒数であると考えられるので、苛性ソーダ濃度 14.3% で温度 15°, 25° 及び 30° の場合の $k_{t=0}$ から、次式を用いて CM 化反応の活性化エネルギー E を計算すると 15°~25°: 22.5 Cal, 25°~30°: 22.2 Cal で、平均 22.4 Cal となる。

$$E = \frac{4.574 T_2 T_1 \log k_2/k_1}{T_2 - T_1}$$

ただし、 k_1 及び k_2 はそれぞれ絶対温度 T_1 及び T_2 における速度恒数である。又 CM 化度 10% の点を反応開始点として図示した CM 化度と時間との関係より CM 化度 50% に達するまでの時間 (15°: 4.20 時間, 25°: 1.14 時間, 30°: 0.61 時間) を求め、それらの逆数がそれぞれの場合の反応速度に比例すると考えて同様に E を計算すると、15°~25°: 22.2 Cal, 25°~30°: 22.4 Cal で、平均 22.3 Cal となり、 $k_{t=0}$ より計算したものと全く一致する。

他方、苛性ソーダ濃度 0.70, 3.32 及び 6.70 N における二つの温度での k (第 2 表) から ClAcONa の分解反応の E を計算するとそれぞれ 22.5, 22.7 及び 22.6 Cal となり、 E は苛性ソーダ濃度と無関係に一定で平均 22.6 Cal である。この点は同一温度での速度恒数が苛性ソーダ濃度の増大により増加するのと対照的である。

かくて、CM 化反応の E は ClAcONa の苛性ソーダによる分解反応のそれとほとんど全く一致し、温度 10° の上昇による反応速度の増加倍率 Q_{10} は約 3 である。このことは温度を上げると CM 化反応即ち主反応は速くなるが、それと全く同程度に副反応である ClAcONa の分解の速度も速くなることを意味する。即ち反応温度を調節することにより副反応のみをおさえることは不可能である。かくて CM 化の温度は反応系が不均一にならない温度 (反応初期では最高 30°) 内では、高い方が反応時間を短縮する意味において好都合であると言える。

3. 反応速度 苛性ソーダ濃度 14.3%, 温度 30° の場合の CM 化反応の速度恒数 ($k_{t=0} = 20.8 \times 10^{-3}$) は同じ条件下での ClAcONa の分解反応のそれ ($k = 1.0 \times 10^{-3}$, 第 3 図及び E を基にして計算) の約 20 倍で極めて大きい。即ち CM 化において ClAcONa はキチンの CM 化に消費される以外に苛性ソーダにより分解されると言うものの、その分解速度は CM 化の速度に比べるとはるかに遅い。しかし、苛性ソーダ濃度が約 20% 近くで反応系が不均一になると CM 化反応は遅くなる反面 ClAcONa の分解速度は急激に増大し始めるため、全体として CM 化で劣ってくることはさきに述べた通りである。

以上要するに、均一系での CM 化において最も重要な役割を占めるものは苛性ソーダ濃度であり、それは約 15% 前後が適当で、又反応温度は系が不均一にならない範囲内において高くする方が反応時間を短縮する意味においては好都合である。なお、CM 化の場合にはキチンのアミノアセチル基の苛性ソーダによる鹼化反応も起るが、以上のような反応条件では左程顕著でない。実際に脱酢酸を行う場合にはグリコールキチンの脱酢酸反応⁽⁶⁾の条件をそのまま適用することがきる。

キチンの CM 化を上 に述べたような均一系でなくセルローズの場合と同様な著しく不均一 (ほとんど粉末状) な状態で苛性ソーダ濃度を約 40% にして行くと、CM 化反応がイオンの性質をおびるためか水溶性の CMC が得られるが、その収量は可成り劣る。この点については他日報告する。

CMC の化学構造

Meyer⁽⁶⁾ らは X 線の研究を基にしてキチンはアセチルグルコサミンがセルローズと同様に β -1,4-glucoside 結合により鎖状に縮合した糸状分子であるとしたが、著者⁽⁷⁾はさきにグリコールキチンの溶液粘度の研究からこの考え方が妥当であることを高分子化学的に実証した。従ってこのようなキチンの化学構造については疑う余地のないところである。

CMC はキチンの水酸基が CM 化されると同時にそのアセチル基が鹼化されたものであるが、分子内のカルボキシル基及びアミノ基の数はその CM 化度及び脱酢酸化度により異なり一定でない。この場合、CM 基はキチンの

第 4 図 CMC の化学構造

第 1 級又は第 2 級水酸基の何れに結合しているか或いはこのような選択性があるか否かが問題である。カルボキシメチルセルローズにおいて Sönnerskog⁽⁸⁾

は過沃素酸による分解実験からCM化は第2級水酸基が優先的であると述べ、勝浦⁽¹⁾らもヂエーテル以上のものは得難い点からその見解を妥当としている。CMCの場合、CM基の結合位置については未だ実験的証明は得ていないが、4回反復CM化してもモノエーテル以上のものは得られない点及びSönnerskogの見解を一応妥当とすれば、キチンの場合も第2級水酸基が選択的にCM化されるのではないかと想像される。従ってその化学構造は第4図の如くであると考えられ、同じ分子内にカルボキシル基とアミノ基とを併有する両性高分子電解質である。

要 約

キチンを水溶性誘導体に変える一つの方法としてそのCM化を試み目的を達することができた。そこで一般多糖類のCM化にも適用できるような合理的な反応条件を確立する目的で、キチンに分散(均一)状態でClAcONaを作用させ、CM化の模様を動力学的に研究し、それをClAcONaの苛性ソーダによる分解反応のそれと比較考察した。その結果、均一系でのCM化には次のような反応条件が適当であることを実証した。

(1) 苛性ソーダ濃度はCM化に最も大きい影響を及ぼし、その影響はClAcONaの分解に及ぼすそれよりも顕著である。従ってその濃度は反応系が不均一にならない限りではできるだけ濃い方が良く、約15%位が適当である。

(2) CM化の活性化エネルギーは22.4 Calで、ClAcONaの分解反応のそれと全く一致する。従って温度を調節してClAcONaの分解のみをおさえることは不可能で、反応時間を短縮する意味では温度はできるだけ高くする方がよい。

(3) CM化の反応速度はClAcONaの分解速度の約20倍で、極めて急速である。

なお、以上の事柄は苛性ソーダ濃度が濃い(約20%)か或いは温度が高くて(約30°)、反応系が不均一になるとそのままでは適用できない。このようにして得られるCMCはキチンの第2級水酸基のみが選択的にCM化されると同時にそのアミノアセチル基が鹼化されたものと考えられ、同じ分子内にカルボキシル基とアミノ基とを併有する両性高分子電解質である。

本研究を行うに当り、研究上の便宜を計って戴いた九州大学農学部西田屹二教授並びにたえず懇篤な御指導と御援助を賜った千手諒一助教授及び坂田功氏に対して深甚な謝意を表する。

(1) 勝浦嘉久次, 斎藤篤義, 香川毓美: 織学誌, 6, 268 (1950).	発表 (1954).
(2) 沖増 哲: 広島女子短大研究紀要, 6, 27 (1955).	(5) 沖増 哲: 未発表.
(3) S. Okimasu: <i>Bull. Agr. Chem. Soc. Japan</i> , 20, 29 (1956).	(6) K. H. Meyer, H. Mark: <i>Ber.</i> , 61, 1936 (1928).
(4) 沖増 哲: 日本農芸化学会西日本支部例会	(7) 沖増 哲, 千手諒一: 本誌, 23, 437 (1950).
	(8) S. Sönnerskog: <i>Chem. Abst.</i> , 42, 6531 (1948).