



Title	アルカリ処理が羊毛繊維におよぼす作用ならびに羊毛皮染色に対する効果
Author(s)	近藤, 敬治; KONDO, Keiji
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 11(3), 265-307
Issue Date	1979-05-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/11925
Type	departmental bulletin paper
File Information	11(3)_p265-307.pdf



アルカリ処理が羊毛繊維におよぼす作用ならびに 羊毛皮染色に対する効果

近 藤 敬 治

(北海道大学農学部皮革製造学教室)

(昭和53年10月21日受理)

The Action of Alkali on Wool Fibers and its Effects on Dyeing of Wooled Sheepskin

Keiji KONDO

(Faculty of Agriculture, Hokkaido University,
Sapporo, Japan)

目 次

緒 論	266	2. 実験方法	283
第1章 羊毛繊維の機械的性質におよぼす アルカリ処理の影響	268	3. 観察結果および考察	
1. 緒 言	268	(1) スケール構造におよぼすアルカリ 処理の影響	283
2. 実験方法	268	(2) 細胞膜複合体におよぼすアルカリ 処理の影響	284
3. 結 果	269	4. 要 約	285
(1) アルカリ処理羊毛中のシステイン およびシステイン含量	269	第4章 アルカリ処理羊毛に対するアイロー ニングの効果	286
(2) 液温20°Cの各種溶液中におけるアルカリ 処理単繊維の応力ひずみ挙動.....	269	1. 緒 言	286
(3) アルカリ処理単繊維の応力緩和挙動.....	272	2. 実験方法	286
(4) アルカリ処理単繊維の応力-ひずみ挙動 におよぼす温度の影響	272	3. 結果および考察	287
4. 考 察	275	(1) ホルムアルデヒドと羊毛の反応.....	287
5. 要 約	276	(2) 羊毛繊維におよぼすアイロー ニングの影響	288
第2章 アミノ酸組成におよぼす各種アルカリ 処理の影響	276	(3) アルカリ処理羊毛のスケール構造におよ ぼすアイローニングの効果.....	289
1. 緒 言	276	4. 要 約	289
2. 実験方法	277	第5章 媒染および染色におよぼすアルカリ 処理の効果	290
3. 結 果	278	1. 緒 言	290
(1) ランチオン、リジノアラニンなどの クロスリンクの形成におよぼすアル カリ処理の効果	278	2. 実験方法	290
(2) アミノ酸組成におよぼすアルカリ 処理の影響	280	3. 結果および考察	291
4. 考 察	280	(1) 媒染におよぼすキリング効果.....	291
5. 要 約	282	(2) 染色におよぼすキリング効果.....	294
第3章 形態学的構造におよぼすアルカリ 処理の影響	282	4. 要 約	297
1. 緒 言	282	総 括	298
		引用文献	300
		英文摘要	303
		写 真	306

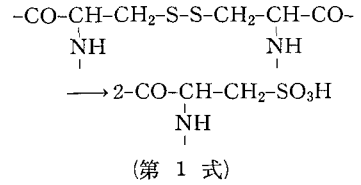
緒 論

羊毛を構成するケラチンの反応性はほとんどジサルファイド結合に基づいており、またシスチンの含量はケラチン繊維の形態学的部位によって異なる。繊維の外表部を形成するクチクル (Cuticle) は皮質部よりシスチン含量が高く¹⁾、とくにクチクル外層を形成するエキソクチクル (exocuticle) は5アミノ酸残基当り1個のシスチンを含み²⁾、その組織構造は極めて緻密で、堅くまた膨潤しにくく、染料の繊維内への拡散透入を困難にしている。他方、ジサルファイド結合を分解すると、ケラチンは膨潤し、染料の拡散透入は容易となり、染色性は高まると言われている^{3~5)}。このように羊毛の物性或は染色性と深い関係のあるジサルファイド結合に対する主な反応試薬は酸化剤、還元剤およびアルカリである。したがって、羊毛に対するアルカリの作用を検討することは単にケラチンにおけるジサルファイド結合の反応性を追求する理論的立場にとどまらず、応用面からも関心の深い問題である。

アルカリと羊毛との反応を検討するに当たって、ジサルファイド結合に対する酸化剤、還元剤ならびにアルカリの作用機序の相違を明確にしておく必要がある。

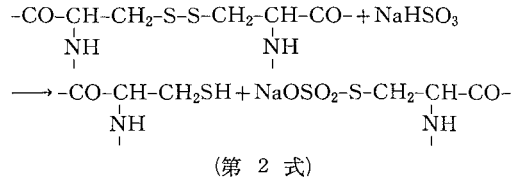
ジサルファイド結合に対する過酢酸或は過炭酸による酸化反応では第1式に示したように、その反応生成物と

してシステイン酸が生ずる^{6,7)}。

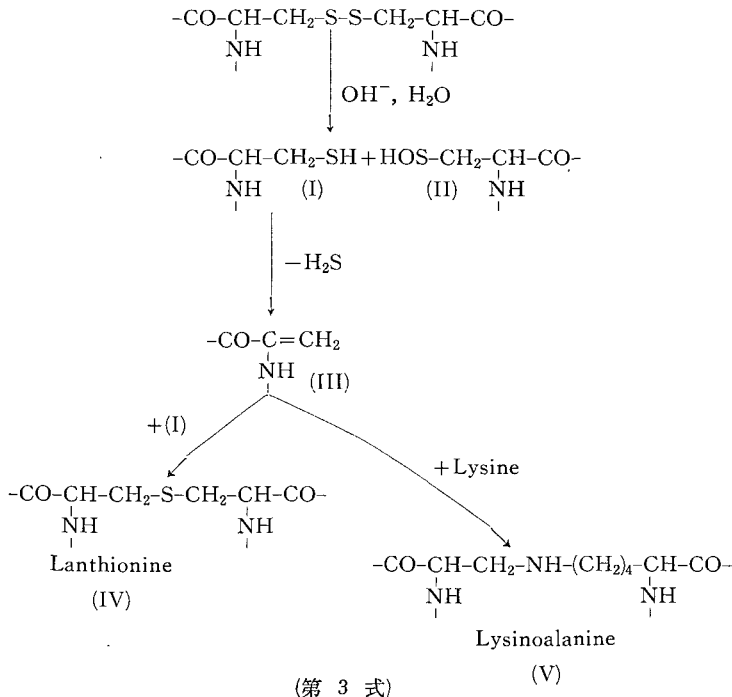


ALEXANDER 等⁶⁾は過酢酸でジサルファイド結合を種々の程度に切断した単繊維の湿潤応力を測定して、湿潤時での単繊維の応力は繊維中のクロスリンク量と直線関係にあることを見出している。

ジサルファイド結合に対する重亜硫酸ナトリウムによる還元反応では硫黄の半分はサルファーシステインスルフォネートになり、残り半分がチオール基に変わる⁸⁾。その反応機序は第2式のとおりである。



ジサルファイド結合の切断から生じたチオール基の作用は繊維の機械的性質との関連から検討されてきた。還元処理した単繊維の応力・ひずみ挙動や応力緩和挙動が

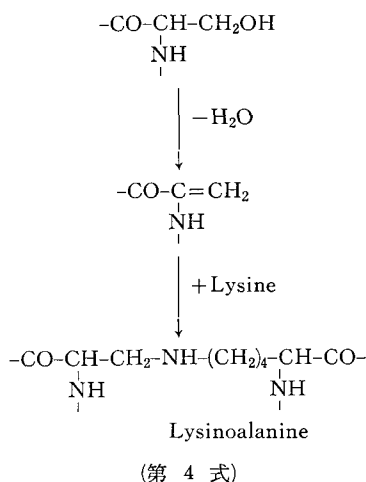


ら、チオール基の作用は張力下におけるジサルファイド結合の交換反応の触媒として働くことが明らかにされた^{9,10)}。

アルカリによるジサルファイド結合に対する作用機序は還元処理や酸化処理の場合とは著しく相違したものである。すなわち、羊毛に対する酸化或は還元処理は結果としてクロスリンク数を減少し、繊維の湿潤時の応力を低下する。それに対してアルカリ処理ではジサルファイド結合が加水分解する一方で、新たにクロスリンクしたアミノ酸であるランチオンを形成する¹¹⁾。さらに、近年、クロスリンクしたアミノ酸であるリジノアラニンが発見され¹²⁻¹⁴⁾、ランチオン、リジノアラニンと羊毛の溶解度との関係およびそれらクロスリンクの形成機序について研究が進められてきた¹⁵⁻²⁰⁾。リジノアラニンおよびランチオンの形成に関して現在考えられている反応機序は第3式に示したとおりである²¹⁾。

ジサルファイド結合の加水分解はシステイン (I) を経てデヒドロアラニン残基 (III) を形成する。このβ-アミノアクリル酸残基は各種の反応をするが、システインと反応してアルカリに対して安定なクロスリンクであるランチオン (IV) を形成する。また、リジン残基のε-アミノ基と反応して、安定なクロスリンクであるリジノアラニン残基 (V) を形成する。

他方、システインを含まない絹¹⁸⁾やコラーゲン²²⁻²⁴⁾のアルカリ処理や加熱処理によってもリジノアラニンは検出されており、デヒドロアラニン残基はセリンから生ずる可能性が示唆されている¹⁸⁾。その反応機序は第4式のように考えられている。



上記のように、これまでの羊毛のアルカリ処理に関する研究はジサルファイド結合との反応を中心として主に

化学的な面から追求されてきたが、機械的性質や形態学的構造の観点からはほとんど検討されていない。羊毛に対するアルカリの作用は化学的な面からの追求にとどまらず、物理的性質および形態学的構造に対する作用などから総合的に考察することが肝要である。物理的性質、とくに機械的性質に対するアルカリの影響は毛皮や繊維製品の品質の面で重要である。

他方、工業的利用の面でも羊毛に対するアルカリ処理は重要な意味を持っている。ALHARIRI等²¹⁾、ASQUITH等²⁵⁾およびGARCIA-DOMINGUEZ等²⁶⁾は羊毛の染色前処理としてのアルカリ処理が有効だと指摘している。彼等はアンモニアによる前処理は羊毛の染色速度を高め、また低温での染色の可能性を示唆した。また、毛皮の染色準備工程として実際に行なわれるキリングにも、もっぱらアルカリが利用されている²⁷⁻³³⁾。とくに、毛皮の染色では革の耐熱度によって、染浴温度は繊維工業に比べて著しい制約を受けるから、染色準備工程としてのキリングの持つ意味は羊毛染色の場合よりもさらに大きい。しかしながら、キリングに対する認識は多分に経験的、定性的であり、染色に対するアルカリ処理の効果を量論的立場から取り扱ったものはほとんどない。

上記の観点から、著者は羊毛繊維に対するアルカリの作用を物理的、化学的、形態学的立場から総合的に検討し、さらに毛皮染色に対するアルカリ前処理の効果を量論的立場から考究するために本研究に着手した。

第1章から第3章においては羊毛繊維に対するアルカリの作用を基礎的立場から検討した。すなわち、アンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの3種類のアルカリを用い、アルカリの種類による羊毛繊維に対する作用機序の相違を単繊維の機械的性質(第1章)、アミノ酸組成(第2章)、形態学的構造(第3章)の面から考察した。第4章ではアルカリ処理によって損なわれる毛の光沢、感触などに対するアイローニングによる改質について検討した。第5章においては媒染、染色などに対するアルカリ前処理(キリング)の効果を量論的立場から検討した。

本研究の実施、とりまとめに当り終始御指導、御助言をいただいた恩師北海道大学教授先本勇吉博士、同助教授大杉次男博士ならびに皮革製造学研究室の皆様へ深く感謝します。

また、走査型電子顕微鏡観察に際し御指導いただいた農学部教授中島敏夫博士、透過型電子顕微鏡観察に際し御指導いただいた理学部助教授堀浩博士、リジノアラニ

ンの合成に当り御助言いただいた免疫科学研究所助教授 関川勲博士に心から感謝します。

第1章 羊毛単繊維の機械的性質におよぼす アルカリ処理の影響

1. 緒言

湿潤状態における羊毛単繊維(以下繊維と記述する)の切断点の応力はマトリックスでの水素結合の一部が切断されるため、乾燥繊維のそれに比べ著しく低下する³⁴⁾。また、繊維の応力-ひずみ曲線は特徴的な3領域、すなわちフック、降伏、降伏後のそれぞれの領域に分けられる³⁵⁾。それら各領域と繊維構造との関わり合いについての研究が SKERTCHLY³⁶⁻³⁸⁾、FEUGHELMAN 等³⁹⁻⁴¹⁾によって行なわれてきた。一方、CREWETHER⁴²⁾や WEIGMANN 等⁴³⁾は水中、尿素、臭化リチウム溶液中での繊維の応力-ひずみ挙動から、繊維のモデル構造を検討している。また、CREWETHER⁹⁾は羊毛ケラチン中のジサルファイド結合を還元した繊維の水中での応力-ひずみ挙動から、繊維の機械的性質とジサルファイド並びにチオール基との関係を論じている。すなわち、降伏後領域における弾性率はマトリックスにおけるジサルファイドの交換反応の速度に依存しており、そのジサルファイド交換反応の速度はチオール含量の増加に伴って速くなると言っている。WEIGMANN 等¹⁹⁾は還元繊維を用いた実験において、降伏から降伏後領域への転移点のひずみ量に影響を及ぼす温度、すなわち、転移温度はチオール含量に支配されることを明らかにした。

一方、アルカリ処理繊維の機械的性質に関する初期の研究⁴⁴⁾は30%伸長に要する仕事量の変化から考察しているが、繊維の切断までの観察は行っていない。すなわち、降伏後領域における変化は含まれていない。アルカリによるジサルファイドの分解は一方でランチオン、リジノアラニンなどのクロスリンクを形成することが知られている。さらに、GARCIA-DOMINGUEZ 等⁴⁵⁾は最近、アルカリ処理羊毛から、クロスリンクを形成するβ-アミノアラニノーアラニンを見出ししている。そのため、アルカリ処理繊維の応力-ひずみ挙動は還元羊毛とは異なることが予期される。とくにマトリックスのクロスリンクに支配される降伏後領域における挙動はアルカリ処理の場合重要と考えられる。しかしながら、これらクロスリンクと繊維の機械的性質との関連についての報告はほとんどない。SATLOW⁴⁶⁾はクロスリンクの尺度となる尿素・亜硫酸溶解度の異なる繊維を炭酸ナトリウムで処理し、その機械的挙動が無処理のものとは相

違すが、その応力-ひずみ挙動は処理前の繊維の尿素・亜硫酸溶解度によって異なると言っている。しかしその実験では処理に用いたアルカリは炭酸ナトリウムのみであり、また処理条件のみを示し、処理後の繊維の化学的变化については検討していない。

そこで、本章ではアンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを用いて繊維を処理し、処理に伴う繊維の化学的变化の指標としてシスチン分解量を用い、アルカリの種類によって繊維の受ける影響の相違を機械的挙動から検討した。すなわち、水、尿素、臭化リチウム溶液中において繊維を切断し、その応力-ひずみ曲線全体の挙動ならびに水中において40%のひずみを与えたときの応力緩和挙動とから、アルカリ処理の影響を検討した。

一方、水中における繊維の応力-ひずみ挙動に主要な役割を果たすジサルファイドの交換反応の速度は測定温度に大きく左右され、温度を高めればその反応速度はそれだけ速くなる。繊維の機械的挙動と温度との関係は MASON 等⁴⁷⁻⁴⁹⁾、FEUGHELMAN 等⁵⁰⁾によって検討されているが、それらの研究ではアルカリ処理繊維について全く触れていない。アルカリ処理繊維では前述したごとくジサルファイドの分解によって、より安定なクロスリンクの形成が生ずる。したがって、測定条件として温度を高めれば、その応力-ひずみ挙動と無処理繊維のそれとでは、その相違はさらに顕著なものとなることが予測される。そこで前述の実験に合せて、各種アルカリ処理繊維の応力-ひずみ挙動を20°C、70°C、85°Cの水中で観察し、無処理繊維のそれと比較検討した。

2. 実験方法

(1) 供試羊毛

道立滝川畜産試験場より得たコリデル羊毛を石油エーテルとエチルアルコールで脂質を抽出し、羊毛先端と下端部を切除した後、実験に供した。

(2) アルカリ処理

羊毛2gをアルカリ溶液100mlに浸漬し、2時間処理した。アルカリ溶液はアンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムをつぎの条件で用いた。アンモニアの場合、濃度0.7N、温度60°C、炭酸ナトリウムの場合、濃度0.2N、温度40°Cと濃度0.7N、温度60°Cでアルカリ処理を行ない、水酸化ナトリウムの場合、濃度0.1Nと0.2Nで温度は20°Cであった。

(3) シスチンおよびシステインの定量

シスチンの定量はFOLIN試薬による比色法によった。その手順はつぎのとおりである。供試羊毛200mg

前後を精秤し、105°Cで乾燥し、恒量に達せしめた後、30%の硫酸4 mlと共に25 mlのメスフラスコに入れ、105°Cで8時間加水分解を行なった⁵¹⁾。分解後カオリンで脱色し⁵²⁾、pH 5.7にてリンタングステン酸試薬で呈色せしめ、分光光度計を用い比色定量した⁵³⁾。

システインについてはZAHN等⁵⁴⁾の短時間加水分解法によって行なった。すなわち、羊毛試料を6 Nの硫酸を用い、105°Cで2時間加水分解し、分解後ニトロプルシッドナトリウムを指示薬として、水酸化フェニル水銀で滴定した。

(4) 機械的性質の測定

上記(2)で処理した単繊維を水、4 M尿素溶液、8 M臭化リチウム溶液中に一晩浸漬した後、測定に供した。なお臭化リチウム溶液には使用直前にチオ硫酸ナトリウムの結晶を少量加え、遊離の臭素イオンの影響を除去した⁵⁵⁾。応力-ひずみの測定は、ひずみ速度250%/min.、液温20°Cで行なった。ただし水中における測定温度は温度変化に伴う応力-ひずみ挙動を観察するため、20°C、70°C、85°Cとした。応力緩和はひずみ速度1000%/min.、液温20°Cの条件で40%のひずみを与えたときの緩和量を測定した。ひずみ速度1000%/min.は十分に速いため、ジサルファイドの交換反応は全て応力緩和に含まれるとされている⁵⁶⁾。応力-ひずみ曲線、応力緩和などの測定にはTensilon U. T. M. 7型引張り試験機(東洋測機製)を用い、応力-ひずみ曲線の測定には各50本、応力緩和の測定には各20本の単繊維を供した。

(5) 単繊維直径の測定

20°C、65% R. H.の条件で供試繊維の直径を計測顕微鏡を用いて測定した。測定した100本の単繊維の平均直径は25.8 μであった。

3. 結果

(1) アルカリ処理羊毛中のシスチンおよびシステイン含量

アルカリ処理後の羊毛中に含まれているシスチンおよびシステイン量はTable 1に示したとおりである。

これによるとシスチン量はアンモニア0.7 N、60°C、炭酸ナトリウム0.2 N、40°C、水酸化ナトリウム0.1 N、20°Cで処理した羊毛ではほぼ同じであった。一方、システイン量はアルカリ処理によって減少することが認められた。これらシステイン量の減少はMIRO等^{15,16)}の結果と似た傾向を示した。

(2) 液温20°Cの各種溶液中におけるアルカリ処理単繊維の応力-ひずみ挙動

Fig. 1は水中における単繊維の応力-ひずみ曲線を示

Table 1. Cystine and cysteine contents of alkali-treated wool

Alkali treatment	Cystine contents (%)	Cysteine contents* (%)	Amounts of cystine digestion (%)
Without treatment	12.2	28.9	0
NH ₄ OH 0.7 N, 60°C	10.8	6.7	1.4
Na ₂ CO ₃ 0.2 N, 40°C	10.9	6.5	1.3
0.7 N, 60°C	8.6	5.6	3.6
NaOH 0.1 N, 20°C	11.1	11.6	1.1
0.2 N, 20°C	9.8	5.5	2.4

*: Values are given as μ moles per g wool

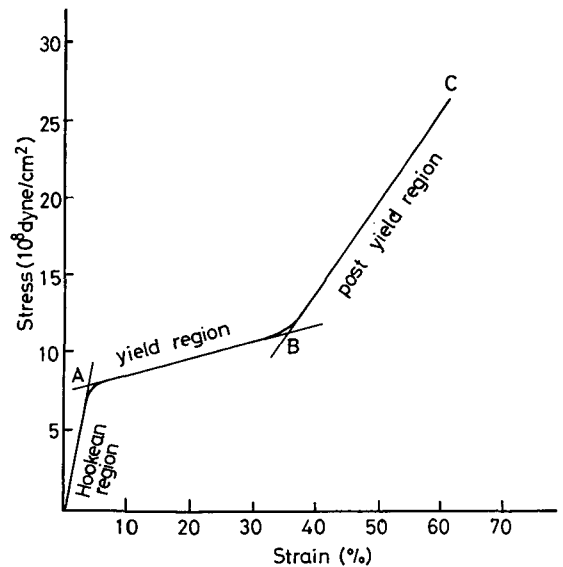


Fig. 1. Stress-strain curve for wool in water

したものである。図中のA, B, C各点での応力ならびにひずみ量を算出し、またヤング率、降伏勾配、降伏後勾配などを算出した。

アルカリ処理単繊維の水中での応力-ひずみ曲線はFig. 2に、またフック、降伏、降伏後の各領域終点すなわちA, B, C各点における応力ならびにひずみ量はTable 2に示したとおりである。

これによると、切断点のひずみ量はアルカリ処理によって増加する傾向が認められる。とくに、降伏領域終点、すなわちB点におけるひずみ量の増加が認められる。またフックの領域終点(A点)におけるひずみもアルカリ処理によって増加した。降伏領域終点での応力はアルカリ処理によって低下した。炭酸ナトリウム処理繊維でシスチン分解量1.3%のものは切断点の応力が無処理

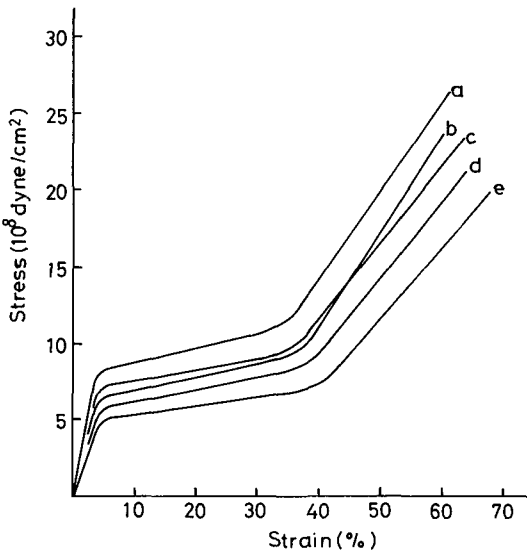


Fig. 2. Stress-strain curves for alkali-treated wool in water

a: without treatment b: Na_2CO_3 0.7 N, 60°C
 c: NH_4OH 0.7 N, 60°C d: NaOH 0.1 N, 20°C
 e: NaOH 0.2 N, 20°C

維のそれより高くなっていた。また炭酸ナトリウムで処理した繊維でシスチン分解量3.6%のものでは、降伏領域終点での応力がアンモニア処理繊維のそれより低かつ

たが、降伏後領域で逆転し、切断点の応力はアンモニア処理繊維より高くなった。

水中における単繊維の応力-ひずみ曲線から算出したヤング率, 降伏勾配, 降伏後勾配は Table 3 にまとめたとおりである。

アルカリ処理によって, ヤング率, 降伏勾配の値の低下が認められるが, それらの値はシスチン分解量と相関していない。水酸化ナトリウムの場合, シスチン分解量が少なくても, ヤング率に著しい低下が認められた。降伏後勾配は炭酸ナトリウムによる処理の場合に増加し, 水酸化ナトリウム, アンモニア処理で低下が認められた。

4 M 尿素溶液中におけるアルカリ処理単繊維の応力-ひずみ曲線は Fig. 3 に示したとおりである。

Fig. 3 から 4 M 尿素溶液中における応力-ひずみ挙動は水中における場合とほぼ同様の傾向を示すことがわかる。しかし切断に至る各領域の応力は水中で測定した場合に比べて無処理, アルカリ処理繊維とも低下することが認められた。一方, ひずみ量は水中での測定に比べて, フック, 降伏各領域終点ならびに切断点においていずれも高くなっていた。水酸化ナトリウム処理繊維の場合には水中における挙動と降伏後領域において変化が認められた。すなわち, 降伏領域終点までは他の繊維と同様に, 水中における曲線から, より応力の低い値へと平行に移動していたが, 降伏後領域においては曲線がひず

Table 2. Influences of alkali treatment on the stress-strain parameters for wool extended in water

Alkali treatments	Cystine digestion (%)	Strain at			Stress at		
		A	B (%)	C	A	B	C
(10 ⁸ dyne cm ⁻²)							
Without treatment	0	3.8 (3.1-5.0)	34.8 (29.5-40.8)	61.2 (51.8-72.5)	8.2 (6.2- 9.4)	11.2 (9.4-13.6)	26.5 (23.3-32.6)
NH_4OH 0.7 N, 60°C	1.4	4.2 (3.1-5.0)	35.2 (28.8-41.1)	63.0 (53.8-72.5)	7.1 (5.0- 9.1)	9.3 (6.9-13.1)	23.4 (17.2-28.1)
Na_2CO_3 0.2 N, 40°C	1.3	4.3 (3.8-5.0)	36.6 (32.5-42.5)	65.1 (60.0-76.3)	7.6 (5.0-10.0)	10.4 (7.2-14.1)	27.8 (19.4-36.6)
0.7 N, 60°C	3.6	4.4 (3.8-5.0)	37.0 (32.0-45.3)	60.4 (52.6-70.5)	6.5 (5.0- 8.4)	9.4 (7.2-12.5)	23.8 (18.4-31.2)
NaOH 0.1 N, 20°C	1.1	4.5 (3.8-5.0)	38.3 (36.8-43.8)	64.0 (58.0-75.8)	5.7 (4.1- 7.5)	8.5 (6.9-11.3)	21.5 (14.7-27.5)
0.2 N, 20°C	2.4	4.7 (3.8-5.6)	39.7 (37.5-43.8)	67.8 (60.0-75.0)	5.0 (3.8- 5.9)	7.1 (5.3- 9.1)	20.0 (13.1-28.6)

Table 3. Influences of alkali treatment on Young's modulus, yield slope, post yield slope for wool extended in water

Alkali treatment	Cystine digestion (%)	Young's modulus (10^{10} dyne cm^{-2})	Yield slope (10^8 dyne cm^{-2})	Post-yield slope (10^8 dyne cm^{-2})
Without treatment	0	2.16	9.7	58
NH_4OH 0.7 N, 60°C	1.4	1.69	7.1	51
Na_2CO_3 0.2 N, 40°C	1.3	1.78	8.6	61
Na_2CO_3 0.7 N, 60°C	3.6	1.48	8.9	66
NaOH 0.1 N, 20°C	1.1	1.27	8.3	51
NaOH 0.2 N, 20°C	2.4	1.06	6.0	46

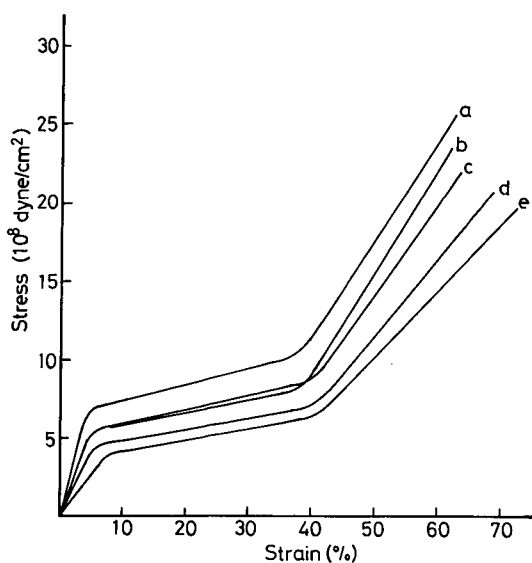


Fig. 3. Stress-strain curves for alkali-treated wool in 4 M urea

a: without treatment b: Na_2CO_3 0.7 N, 60°C
 c: NH_4OH 0.7 N, 60°C d: NaOH 0.1 N, 20°C
 e: NaOH 0.2 N, 20°C

み軸に対してより水平な方向にずれていた。とくに、0.2 N 水酸化ナトリウムで処理した繊維の場合には、降伏後勾配の著しい減少が認められた。

8 M 臭化リチウム溶液中におけるアルカリ処理単繊維の応力-ひずみ曲線は Fig. 4 に示したとおりである。

8 M 臭化リチウム溶液に一晩浸漬したことによって、マイクロフィブリル中の α 螺旋構造が破壊され、フック

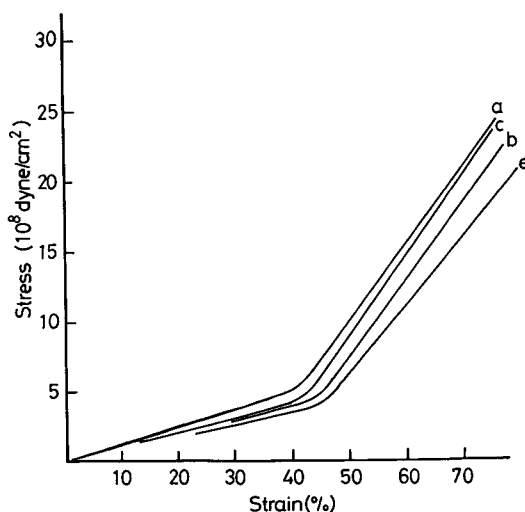


Fig. 4. Stress-strain curves for alkali-treated wool in 8 M LiBr

a: Without treatment b: Na_2CO_3 0.7 N, 60°C
 c: NH_4OH 0.7 N, 60°C e: NaOH 0.2 N, 20°C

の領域が消失した。水中、4 M 尿素溶液中における場合に比べて、アルカリ処理繊維と無処理繊維との相違が少なくなった。この傾向は水酸化ナトリウム処理繊維の場合にとくに目立っている。すなわち、アルカリ処理の影響として、水や 4 M 尿素溶液中において、降伏領域終点でのひずみ、切断点のひずみなどの増加が認められたが 8 M 臭化リチウム溶液中ではあまり増加していない。また切断点の応力も無処理繊維に比べあまり低下していない。

(3) アルカリ処理単繊維の応力緩和挙動

水中における40%ひずみからの応力緩和曲線はFig. 5に示したとおりである。

Fig. 5に示したように、40%ひずみでの応力、すなわち、緩和開始直前の応力を T_0 とし、1.5秒後すなわち、二次結合の切断による緩和が終了したと考えられる点での応力を $T_{1.5}$ とした。さらにジサルファイドの交換反応に伴う緩和量を知るために、15秒後、30秒後の応力を測定し、それぞれ T_{15} 、 T_{30} とした。

アルカリ処理に伴う繊維の応力緩和挙動はTable 4に示したとおりである。

Table 4に示した応力緩和量は緩和開始直前の応力 T_0 に対する比として示した。アルカリ処理によって応力緩和量は減少する傾向が認められた。応力緩和挙動の変化は主にジサルファイドの交換反応によっておこる緩和量の減少として観察された。すなわち、1.5秒から

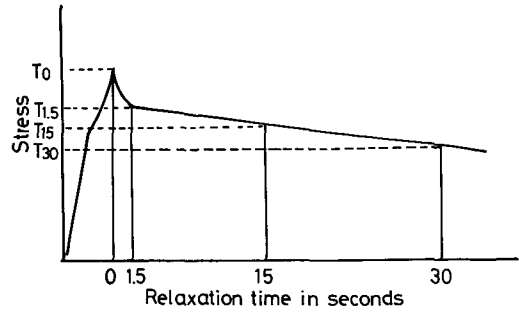


Fig. 5. Schematic stress relaxation curve of wool fiber from 40% strain in water

30秒の緩和場面での応力緩和量の減少が認められた。アンモニア処理繊維の応力緩和挙動は無処理繊維の場合とよく似た傾向を示した。

Table 4. Influences of alkali treatment on stress relaxation of wool fibers from 40% extensions in water

Alkali treatment	Cystine digestion (%)	Stress relaxation		
		$T_{1.5}/T_0$	T_{15}/T_0	T_{30}/T_0
Without treatment	0	0.80 (0.79-0.84)	0.70 (0.67-0.73)	0.68 (0.65-0.70)
NH ₄ OH 0.7 N, 60°C	1.4	0.81 (0.78-0.85)	0.71 (0.66-0.75)	0.68 (0.61-0.73)
Na ₂ CO ₃ 0.2 N, 40°C	1.3	0.79 (0.76-0.84)	0.70 (0.68-0.73)	0.69 (0.66-0.72)
0.7 N, 60°C	3.6	0.81 (0.78-0.83)	0.75 (0.71-0.75)	0.71 (0.70-0.72)
NaOH 0.1 N, 20°C	1.1	0.81 (0.79-0.82)	0.73 (0.71-0.76)	0.72 (0.70-0.75)
0.2 N, 20°C	2.4	0.82 (0.79-0.85)	0.74 (0.71-0.76)	0.72 (0.69-0.74)

(4) アルカリ処理単繊維の応力-ひずみ挙動におよぼす温度の影響

Table 5は各種アルカリ処理単繊維のフックの領域終点におけるひずみ量におよぼす温度の影響について示したものである。

これによると、20°Cでは無処理繊維に比べて、いずれのアルカリで処理してもフックの領域でのひずみ量には差がない。一方、70°Cではアルカリ処理繊維のひずみ量は無処理繊維に比べ小さくなっている。85°Cではその

傾向はさらに強くなり、いずれのアルカリで処理した繊維でも、無処理繊維に対して高い有意性 ($P < 0.001$) を示した。

降伏領域終点におけるひずみ量におよぼす温度の影響はTable 6に示したとおりである。

これによると、20°Cでは炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム処理繊維のひずみ量は無処理繊維のそれより大きく、統計的に有意差が認められた。70°Cでは20°Cで認められた結果と逆に、水酸化ナトリウム処理繊維では

Table 5. Influences of temperature on the strain at the end of Hookean region for alkali-treated wool

Alkali treatment	Strain at the end of Hookean region (%)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	3.67	4.26	5.38
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	3.64	3.76**	4.14***
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	3.62	3.76***	3.78***
0.7 N, 60°C	3.86	3.84*	3.92***
NaOH			
0.1 N, 20°C	3.66	3.92*	4.26***

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

Table 6. Influences of temperature on the strain at the end of yield region for alkali-treated wool

Alkali treatment	Strain at the end of yield region (%)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	31.5	34.6	38.7
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	32.0	34.5	36.4***
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	32.2*	34.4	35.5***
0.7 N, 60°C	32.9***	34.4	35.3***
NaOH			
0.1 N, 20°C	32.2*	33.7*	35.8***

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

無処理繊維のそれより有意に小さいひずみ量を示した。一方、他のアルカリで処理した繊維では無処理繊維に比べて有意差は認められなかった。85°Cではアルカリ処理繊維は全て無処理繊維より小さなひずみ量を示し、統計的に高い有意性 ($P < 0.001$) を示した。

Table 7 には降伏後領域終点、すなわち切断点までのひずみ量におよぼす温度の影響を示した。

Table 7 から、20°C の場合炭酸ナトリウム 0.2 N,

Table 7. Influences of temperature on the strain at the breaking for alkali-treated wool

Alkali treatment	Strain at the breaking (%)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	60.6	77.8	97.1
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	60.4	79.1	90.4*
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	65.0**	74.6	90.2*
0.7 N, 60°C	56.8**	66.7***	80.1***
NaOH			
0.1 N, 20°C	61.8	69.3***	89.8**

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

40°C 処理のものでは無処理繊維より、ひずみ量は大きく、0.7 N, 60°C 処理のものでは逆に有意に小さかった。70°C では炭酸ナトリウム 0.7 N, 60°C 処理および水酸化ナトリウム処理の場合に無処理繊維より有意に小さく、他のアルカリ処理の場合には有意差を認めなかった。85°C ではアンモニア 0.7 N, 40°C で処理した繊維を除いていずれのアルカリ処理繊維でも無処理繊維のひずみ量より小さくなった。

フック、降伏、降伏後各領域終点における応力におよぼす温度の影響は Table 8, 9, 10 に示したとおりである。

Table 8 からフックの領域終点における応力は 20°C の場合、炭酸ナトリウム 0.7 N, 60°C 処理および水酸化ナトリウム処理繊維で無処理繊維のそれより有意に低かったが、温度を高めて測定すると、水酸化ナトリウム処理の場合に有意に低く、他の処理では無処理のものとの有意差がなくなった。

Table 9 によると、降伏領域終点での応力はフックの領域終点における応力の変化とほぼ同様の傾向を示し、水酸化ナトリウム処理繊維の場合にのみ 70°C, 85°C の高温の測定でも、無処理繊維の応力より有意に低い値を示した。

Table 10 によると、切断点での応力は 20°C の場合、炭酸ナトリウム 0.7 N, 60°C 処理および水酸化ナトリウム処理繊維の場合にのみ有意に低い値を示したが、測定温度の上昇によって、処理繊維と無処理繊維との応力差

Table 8. Influences of temperature on the stress at the end of Hookean region for alkali-treated wool

Alkali treatment	Stress at the end of Hookean region (10^8 dyne/cm ²)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	7.72	5.77	5.63
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	7.68	5.67	5.60
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	8.69*	6.27	5.65
0.7 N, 60°C	5.94***	5.91	5.34
NaOH			
0.1 N, 20°C	5.27***	4.28***	4.12***

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

Table 9. Influences of temperature on the stress at the end of yield region for alkali-treated wool

Alkali treatment	Stress at the end of yield region (10^8 dyne/cm ²)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	10.0	7.47	7.35
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	9.91	7.40	7.32
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	10.93	8.07	7.16
0.7 N, 60°C	8.52**	7.79	6.99
NaOH			
0.1 N, 26°C	7.35***	6.12***	5.89***

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

は減少し、水酸化ナトリウム処理繊維の場合以外、むしろ切断点での応力は高くなった。水酸化ナトリウム処理繊維の切断点における応力は85°Cでの測定でも無処理繊維のそれより有意に低かった。

Table 11 から、アルカリ処理繊維のヤング率は20°Cでは炭酸ナトリウム0.7 N, 60°C処理および水酸化ナトリウム処理のもので無処理繊維に対して有意に低かったが、70°Cでは炭酸ナトリウムとアンモニア処理繊維では

Table 10. Influences of temperature on the stress at the breaking for alkali-treated wool

Alkali treatment	Stress at the breaking (10^8 dyne/cm ²)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	29.2	21.4	19.9
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	28.7	21.8	20.4
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	32.7***	23.7*	20.8
0.7 N, 60°C	24.3**	23.7	21.2
NaOH			
0.1 N, 20°C	22.6***	19.2*	17.6*

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

Table 11. Influences of temperature on Young's modulus for alkali-treated wool

Alkali treatment	Young's modulus (10^{10} dyne/cm ²)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	2.23	1.37	1.12
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	2.19	1.55*	1.39**
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	2.44	1.73***	1.51***
0.7 N, 60°C	1.59***	1.61*	1.37**
NaOH			
0.1 N, 20°C	1.47***	1.13**	1.02

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

有意に高くなった。一方、水酸化ナトリウム処理繊維では70°Cでも有意に低く、85°Cまで温度を上昇させた時有意差がなくなった。Table 5と8を比較すると、ヤング率で認められた上記の事実は主にひずみ量の減少に起因することがわかった。

Table 12 からアルカリ処理繊維の降伏後勾配は20°Cでは水酸化ナトリウム処理繊維で無処理繊維より有意に低かったが、70°C以上では有意差を示さなかった。炭酸

Table 12. Influences of temperature on post yield slope for alkali-treated wool

Alkali treatment	Post yield slope (10 ⁸ dyne/cm ²)		
	20°C	70°C	85°C
Without treatment	65.1	34.8	22.1
NH ₄ OH			
0.7 N, 60°C	66.3	32.6	24.2*
Na ₂ CO ₃			
0.2 N, 40°C	66.4	40.5*	25.8**
0.7 N, 60°C	66.7	48.9***	31.5***
NaOH			
0.1 N, 20°C	51.7***	36.7	21.7

* significant at 5% level
 ** significant at 1% level
 *** significant at 0.1% level

ナトリウム処理およびアンモニア処理繊維では温度の上昇によって、降伏後勾配は無処理繊維より高くなった。

4. 考 察

無処理繊維の場合、水による水素結合の切断はマトリックスに限られ、マイクロフィブリルは水に対して安定である⁵⁷⁾。FEUGHELMAN⁵⁸⁾は繊維の含水率のいかんにかかわらず、ヤング率のうち 1.4×10^{10} dyne cm⁻² はマイクロフィブリルに基づくと述べている。20°C の水中における繊維のヤング率はアルカリ処理によって低下することが Table 3 から明らかである。とくに水酸化ナトリウムで処理した繊維では著しく低下し、マイクロフィブリルに依存する 1.4×10^{10} dyne cm⁻² 以下の値を示した。著者等⁵⁹⁾ は先に、標準状態下 (20°C, 65% R. H.) での水酸化ナトリウム処理繊維の応力の低下は主に塑性部分での応力の減少によることを報告した。そのため、水酸化ナトリウム処理による繊維のヤング率の低下は水の影響を受けないマイクロフィブリルがその処理により変性し、マイクロフィブリルの水素結合の一部が切断された結果であると考えた。このことはマイクロフィブリルの α 螺旋構造を破壊する 8 M 臭化リチウム溶液中での応力-ひずみ挙動が水や 4 M 尿素溶液中と異なり、無処理繊維と水酸化ナトリウム処理繊維との応力の相違を減少した事実と一致するものとする。一方、測定時の水の温度を高めると、フック領域終点でのアルカリ処理繊維のひずみ量は無処理繊維より小さくなり、応力は水酸化ナトリウム処理繊維を除いて他のアルカリ処理した繊維

では無処理繊維とほぼ同じ値を示した。その結果、85°C の測定でのヤング率は水酸化ナトリウム処理繊維でも無処理繊維と差のない値を示した。アルカリ処理繊維で温度を高めて測定すると、フック領域のひずみ量が減少する事実はマイクロフィブリルの自由運動性がアルカリ処理によって制限を受けることを意味している。マイクロフィブリルの運動性はマトリックスによって部分的に支配されている³⁹⁾ ことから、アルカリ処理でマトリックスに形成される温度安定なクロスリンクの関与が予測される。

降伏領域終点におけるひずみ量は 20°C の水中ではアルカリ処理によって幾分増加する傾向が認められ、温度を高めて測定すると逆に低下した。一方、Table 1 から、アルカリ処理によって、繊維中のチオール含量は減少しており、降伏領域終点のひずみ量の減少が予測される。20°C の水中でのひずみ量が増加する傾向の認められたことは、アルカリ処理によって繊維の疎水性部分が変性し、親水性に転じたものと推察できる。一方、高温時の測定によって、ひずみ量が減少した要因としてはチオール含量の減少と、ジサルファイドのランチオン、リジノアラニンなど、より安定なクロスリンクへの転換による 2 つの面が考えられる。20°C に比べ、高温時においてチオール基を触媒とするジサルファイドの交換反応はより活発化する。そのためチオール含量のわずかな変化でも繊維の応力-ひずみ挙動により大きな変化として反映されたと考えられる。また、炭酸ナトリウムとアンモニア処理繊維のそれぞれに含まれるチオール含量はほとんど同じであり、一方、炭酸ナトリウム 0.7 N, 60°C 処理の繊維のジサルファイド含量はアンモニア処理繊維のそれに比べ著しく少なく、また、ひずみ量は炭酸ナトリウム処理繊維で減少量がより大きかった。上記のことから、ジサルファイドのより安定なクロスリンクへの転換が降伏領域終点のひずみ量に影響をおよぼしたと考えられる。

降伏後領域における応力は水酸化ナトリウム処理および炭酸ナトリウム 0.7 N, 60°C 処理の場合に 20°C で無処理繊維より低かったが、高温時には水酸化ナトリウム処理繊維のみが低い値を示した。しかし水酸化ナトリウム処理繊維でも、温度上昇によって、無処理繊維の応力との差は少なくなった。一方、アルカリ処理繊維のひずみ量は温度上昇によって、無処理繊維のそれより小さくなるのが認められた。そのためマトリックスにおけるチオール基の触媒作用によるジサルファイドの交換反応によって支配される降伏後勾配はアルカリ処理繊維の場合、温度上昇によって無処理繊維より高くなった。

とくに炭酸ナトリウム処理繊維の場合にその傾向は著しかったが、水酸化ナトリウム処理繊維では85°Cでも無処理繊維より高くならず、ほとんど同じ値を示した。ジサルファイド含量、チオール含量の変化量と上記の事実は相関していない。一方、応力緩和挙動から、応力緩和の第2ステージ、すなわち、ジサルファイド交換反応速度は、アンモニア処理繊維を例外として、アルカリ処理によって減少し、その減少量はジサルファイド含量の低下に伴い、大きくなる傾向を示した。アンモニア処理繊維のチオール含量と炭酸ナトリウム処理繊維のチオール含量はほぼ同じであったことから、アルカリ処理繊維の応力緩和の第2ステージでの挙動はシスチンの分解に伴うランチオン、リジノアラニンなどの安定なクロスリンクの形成によるジサルファイドの交換反応速度の阻害によって、その緩和量が減少したものと考えた。

以上の考察から、アンモニア処理繊維はシスチンが分解してもランチオン、リジノアラニンなどのクロスリンクの形成は、他のアルカリ処理の場合よりも少ないものと予測され、また、繊維構造は無処理の繊維とあまり変化しないものと考えた。炭酸ナトリウム処理繊維ではマトリックスでのシスチンの分解とそれに伴うランチオン、リジノアラニンなどのクロスリンクの形成が、アンモニア処理繊維に比べて多く、新たに形成されたクロスリンクが繊維の機械的挙動に反映され、とくに高温での応力一ひずみ挙動で特徴的に反映されることがわかった。一方、水酸化ナトリウム処理繊維の場合には、応力緩和挙動から考察する限り、マトリックスでの安定なクロスリンクの形成はアンモニアに比べて多く、炭酸ナトリウム処理繊維とほぼ同様の傾向を示したが、その応力一ひずみ挙動はアンモニア、炭酸ナトリウム処理繊維とはかなり異なり、フックの領域での応力低下が著しく、マイクロフィブリルへの作用が予測された。

5. 要 約

羊毛繊維の機械的性質におよぼす各種アルカリ処理による影響を水、尿素、臭化リチウムなどの溶液中での羊毛単繊維の応力一ひずみ挙動、および40%ひずみからの応力緩和挙動から考察した。得られた結果の概要は次のとおりである。

(1) アンモニア処理単繊維の20°Cの水における応力一ひずみ挙動はフック、降伏、降伏後の各領域において、無処理繊維に対して平行により低い応力に移動し、また応力緩和挙動は無処理繊維のそれとほぼ同じであった。一方、温度を高めて測定すると、降伏領域終点およ

び切断点でのひずみ量の減少が認められた。上記のことから、アンモニア処理は繊維のマトリックスにジサルファイド結合に代わってランチオン、リジノアラニンなどのクロスリンクが形成されるがその量は比較的少なく、アンモニアによる処理は繊維の構造をあまり変化させないものと考えた。

(2) 炭酸ナトリウム処理単繊維では降伏後領域に特徴が認められた。無処理繊維の降伏後勾配より高く、その傾向は測定時の温度を高めるとより一層顕著となった。チオール含量は無処理繊維のそれより少なく、アンモニア処理のそれと同じ位であったことから、炭酸ナトリウム処理はランチオン、リジノアラニンなどのより安定なクロスリンクの形成量がアンモニアのそれよりも多くマトリックスでのジサルファイドの交換反応を低下させたためと考えた。応力緩和挙動も上記の考察と一致し、ジサルファイドの交換に伴う緩和量を減少した。

(3) 水酸化ナトリウム処理の場合にはフックの領域に特徴が認められた。フック領域終点および降伏領域終点での応力は測定時の温度を高めても無処理繊維のそれよりも有意に低く、降伏領域終点までの応力は主にマイクロフィブリルに依存していることから、水酸化ナトリウムはマイクロフィブリルに作用するものと考えた。一方、切断点の応力は温度を高めて測定すると、無処理のものとの差を少なくする傾向が認められ、また降伏後勾配は測定時の温度上昇によって有意性を失ったことから、マトリックスでの温度安定なクロスリンクの形成が推察された。また応力緩和挙動もジサルファイドの交換に伴う緩和量を減少し、クロスリンクの形成を示唆した。

第2章 アミノ酸組成におよぼす各種アルカリ処理の影響

1. 緒 言

BOHAK¹³⁾は1964年にシスチン含有蛋白質をアルカリ処理し、クロスリンクした新しいアミノ酸であるN^ε-(DL-2-Amino-2-Carboxyethyl)-L-Lysineを見出し、これをリジノアラニンと呼んだ。ほぼ時を同じくして、ZIEGLER¹⁴⁾はアルカリ処理羊毛からリジノアラニンを見出した。その後、アルカリ処理羊毛中におけるリジノアラニンの形成とその役割に関してかなりの報告がある^{15~20)}。しかしながら、それらの研究はリジノアラニン、ランチオニンの形成機序やそれらクロスリンクしたアミノ酸と羊毛の溶解度との関係に関するものがほとんどであり、直接単繊維の機械的性質との関係を検討した報告はない。

第1章において、シスチン分解量を尺度として各種アルカリ処理羊毛の機械的性質について検討した。その際アンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなど処理に用いたアルカリの種類によって繊維の機械的挙動は異なることを明らかにした。さらに、機械的挙動の変化を過去の研究者の成果も参考にして、アルカリによって損傷される繊維の形態学的部位は用いたアルカリの種類によって異なるものとの予測をした。またアルカリ処理によって形成されるランチオン、リジノアラニンなどの安定なクロスリンクが繊維の機械的性質に影響するものと推察された。

そこで本章では、アルカリの種類がランチオン、リジノアラニンのクロスリンク形成におよぼす効果およびアミノ酸組成におよぼす影響について検討した。さらに本実験で得られた結果から、前章で検討した単繊維の機械的挙動についても考察した。

2. 実験方法

(1) 供試羊毛

道立滝川畜産試験場より得たコリデール羊毛をまず石油エーテル、ついでエチルアルコールで脂質を抽出し、羊毛先端と下端部を切除した後、実験に供した。

(2) アルカリ処理

羊毛2gをアンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、それぞれの溶液100mlに浸漬し、2時間処理した。アルカリ溶液の濃度は0.1Nから1Nまでの範囲とし、処理温度はアンモニア、炭酸ナトリウムでは60°C、水酸化ナトリウムでは20°Cとした。

(3) アミノ酸分析

アルカリ処理羊毛の加水分解条件については SAKA-

MOTO ら⁶⁰⁾の方法に準じて行なった。すなわち、その手順はつぎのとおりである。

処理羊毛約50mgを精秤し、定沸点の塩酸5mlと共にアンプルに入れ、減圧封管後、24時間、105°Cで加水分解を行なった。加水分解後、ロータリー・エバポレーターで余剰の塩酸を除去した後、pH2.2の緩衝液に溶解し、アミノ酸分析に供した。アミノ酸分析は MOORE ら⁶¹⁾の方法により、日本電子製の全自動アミノ酸分析装置を用いて行なった。なお First Buffer の pH は標準分析においては3.25であるが、この条件では DL-ランチオンとプロリンはその溶出時間が重なる。予備実験から DL-ランチオンは First Buffer の pH によってその溶出時間が変化し、First Buffer の pH を低下することによって分離定量できることを確認した。本実験では First Buffer の pH は3.13として分析を行なった。First Buffer の pH を3.13とした際のアミノ酸標準混合液に対する分析パターンは Fig. 6 のとおりである。各アミノ酸のピーク面積の計算は分析装置と連動する日本電子製のデジタルインテグレーターによって行なった。アミノ酸標準液および DL-ランチオンは和光純薬製のものを用いた。リジノアラニンは N^α-アセチルリジンと α-アセト・アミノ・アクリル酸エチルエステルとから、OKUDA と ZAHN⁶²⁾の方法により合成した。なお N^α-アセチルリジンは NEUBERGER と SANGER⁶³⁾の方法により、また α-アセト・アミノ・アクリル酸エチルエステルは HELLMANN ら⁶⁴⁾の方法により、それぞれ合成した。合成したリジノアラニンの融点は175.8°C (文献値⁶²⁾・176~178°C)、元素分析の結果はつぎのとおりであった。

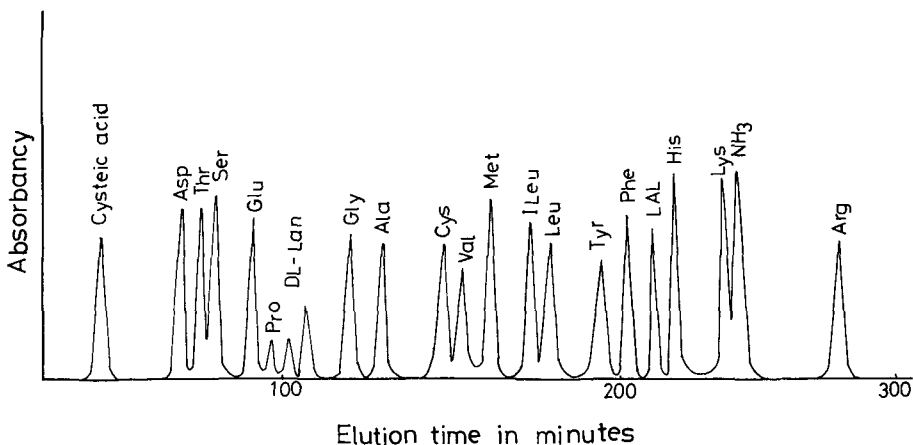


Fig. 6. Elution patterns of amino acid standard solution

計算値

C: 35.30, H: 6.91, N: 13.72, Cl: 23.16

分析値

C: 35.13, H: 6.89, N: 13.70, Cl: 23.00

3. 結 果

(1) ランチオニン, リジノアラニンなどのクロスリンクの形成におよぼすアルカリ処理の効果

アンモニア, 炭酸ナトリウム, 水酸化ナトリウムで処理した羊毛中のシスチン, ランチオニン, リジノアラニン含量 (μ M/g wool) は Table 13, 14, 15 に示したとおりである。

アンモニア処理によって, シスチンは減少し, それに応じたランチオニンの増加が認められるが, 表中の A+

Bの項に示したように, シスチンとランチオニンの和はアンモニア処理によって, もとの羊毛の値 (515 μ M/g wool) より少なく, シスチンの減少がすべてランチオニンの形成をもたらしたとは認められない。リジノアラニンの形成量は最大値でも 10 μ M/g wool 程度であり, アンモニアの濃度を高めて処理を行なっても, リジノアラニンの形成量はほとんど増加せず一定であることがわかった。そのため, リジノアラニンの形成量は羊毛のクロスリンク量にはほとんど寄与せず, シスチンの分解量がすべてランチオニンの形成に結びつかないために, シスチンを含めた全クロスリンク量 (表中の A+B+Cの項) はアンモニア処理によって減少した。

Table 14 によると, 炭酸ナトリウム処理によって減少したシスチンはすべて, ランチオニンの形成をもたらし

Table 13. Effects of treatment with ammonia on the formation of lanthionine and lysinoalanine

Temp. of treatment: 60°C

Time of treatment: 2hrs.

	Untreated wool	Wool treated with ammonia					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (N)
Cys (A)	508	486	454	448	440	417	409
Lan (B)	7	19	33	49	60	69	83
A+B	515	505	487	497	500	486	492
LAL (C)	2	8	10	10	9	9	10
A+B+C	517	513	497	507	509	495	502

Values given in μ moles per gram

Table 14. Effects of treatment with sodium carbonate on the formation of lanthionine and lysinoalanine

Temp. of treatment: 60°C

Time of treatment: 2hrs.

	Untreated wool	Wool treated with sodium carbonate					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (N)
Cys (A)	508	363	307	267	256	252	230
Lan (B)	7	143	201	231	265	277	305
A+B	515	506	508	498	521	529	535
LAL (C)	2	28	29	42	46	43	46
A+B+C	517	534	537	540	567	572	581

Values given in μ moles per gram

Table 15. Effects of treatment with sodium hydroxide on the formation of lanthionine and lysinoalanine

Temp. of treatment: 60°C

Time of treatment: 2hrs.

	Untreated wool	Wool treated with sodium hydroxide					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (N)
Cys (A)	508	381	295	184	143	98	110
Lan (B)	7	98	193	313	353	406	380
A+B	515	479	488	497	496	504	490
LAL (C)	2	26	42	41	45	43	53
A+B+C	517	505	530	538	541	547	543

Values given in μ moles per gram

ていることを示している。リジノアラニンの形成量はアンモニア処理の場合と比べて多く、したがって、リジノアラニンを含めた全クロスリンク量は炭酸ナトリウム処理によって増加する傾向が認められた。

Table 15 によると、水酸化ナトリウム処理の場合に

も、シスチンの減少に応じたランチオニンの形成が認められるが、シスチンの減少分がすべてランチオニンに変化したとは認められない。リジノアラニンの形成量は炭酸ナトリウムの場合とほぼ同じ位で、アンモニア処理の場合より多かった。リジノアラニンの形成によって、水

Table 16. Amino acid compositions of wool treated with ammonia

Temp. of treatment: 60°C

Time of treatment: 2hrs.

	Untreated Wool	Wool treated with ammonia					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (N)
Ala	54.9	57.3	55.8	56.9	56.7	57.0	58.0
Arg	72.9	74.6	74.5	73.9	73.5	75.0	73.4
Asp	64.2	65.3	65.1	64.8	64.5	65.6	67.5
Cys	58.5	56.1	52.2	51.5	50.5	48.9	47.5
Glu	127.7	131.2	131.6	130.5	128.9	130.2	134.5
Gly	78.8	79.1	78.9	78.9	79.0	78.9	79.9
His	7.7	6.8	7.9	7.3	7.7	7.8	7.4
Ileu	37.8	35.9	35.1	35.1	34.6	35.4	31.4
Leu	78.5	77.5	75.3	75.6	78.6	79.3	75.5
LAL	0.5	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1
Lan	1.7	2.2	3.8	5.6	6.9	7.0	9.6
Lys	28.8	29.4	29.5	28.8	27.9	29.5	28.4
Met	6.1	5.9	5.1	5.5	5.7	4.4	4.1
Phe	27.9	26.3	27.3	27.6	29.9	30.2	28.8
Pro	77.2	74.1	73.9	76.9	78.9	78.2	78.6
Ser	115.0	116.4	115.3	118.6	113.2	115.2	116.1
Thr	68.1	70.8	69.3	71.1	68.8	70.2	72.8
Tyr	31.7	32.1	32.1	31.1	32.3	31.5	30.0
Val	55.9	61.2	60.9	59.3	59.6	57.6	55.2

Values given in residues per 1000 total residues

酸化ナトリウム処理羊毛中の全クロスリンク量は炭酸ナトリウム処理羊毛の場合と同様、もとの羊毛より多くなつた。

(2) アミノ酸組成におよぼすアルカリ処理の影響

アンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムで、それぞれ処理した羊毛のアミノ酸組成は Table 16, 17, 18 に示したとおりである。

Table 16 に見られるように、アンモニア処理羊毛のアミノ酸組成は、すでに述べたように、シスチンの減少に対応したランチオニンの増加が認められる以外、他のアミノ酸組成は処理によって変化しないことを示している。

炭酸ナトリウム処理羊毛のアミノ酸組成は Table 17 に示したとおりであるが、これによると、シスチンの減少、ランチオニンおよびリジノアラニンの形成が認められ、他にチロシンの減少とグルタミン酸の増加が認められた。またリジンの減少傾向が認められるが、その減少

分はリジノアラニンの形成量に相当していた。

水酸化ナトリウム処理羊毛のアミノ酸組成は Table 18 に掲げたとおりであり、これより、クロスリンクに関係するアミノ酸の他に、グリシン、チロシン、フェニルアラニン、セリンの減少、グルタミン酸、リジンとリジノアラニンの合計量の増加が認められた。

4. 考 察

前章において、アルカリ処理羊毛の機械的性質の挙動について詳述したが、アンモニア処理羊毛では無処理羊毛に比べて、応力一ひずみ挙動、応力緩和挙動ともにはほとんど変化しないことを示した。ことに、チオール基を触媒とするジサルファイドの交換反応によって一部支配される降伏後領域および応力緩和の第2ステージでの挙動に変化が認められなかった。Table 13 に示したように、アンモニア処理によってジサルファイド結合の一部が分解され、ランチオニンの形成とわずかなリジノアラニンの形成がもたらされるが、この程度の安定なクロス

Table 17. Amino acid compositions of wool treated with sodium carbonate

Temp. of treatment: 60°C

Time of treatment: 2hrs.

	Untreated Wool	Wool treated with sodium carbonate					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (N)
Ala	54.9	54.9	53.8	55.7	54.7	55.2	58.2
Arg	72.9	71.2	71.6	73.2	70.4	74.1	75.2
Asp	64.2	62.9	63.8	64.9	63.3	66.2	67.6
Cys	58.5	41.8	35.4	30.7	29.7	29.0	26.4
Glu	127.7	132.4	130.1	128.2	123.6	131.2	136.4
Gly	78.8	78.8	81.3	78.3	79.4	77.0	80.4
His	7.7	8.0	8.0	7.5	8.2	7.7	7.0
Ileu	37.8	41.2	41.0	38.9	42.5	37.1	31.0
Leu	78.5	77.0	77.0	84.9	79.8	77.6	69.2
LAL	0.5	3.2	3.3	4.8	5.3	4.9	5.2
Lan	1.7	16.4	19.9	26.6	30.9	32.0	35.0
Lys	28.8	26.0	26.0	24.0	24.0	24.9	24.0
Met	6.1	8.6	11.0	10.0	10.8	7.2	6.5
Phe	27.9	28.8	30.1	26.9	29.2	28.1	26.7
Pro	77.2	73.4	72.4	79.1	75.9	78.8	78.5
Ser	115.0	114.3	118.4	112.7	108.0	115.4	118.2
Thr	68.1	69.9	67.2	69.4	65.2	71.2	72.6
Tyr	31.7	29.9	30.6	30.7	27.8	26.7	26.0
Val	55.9	59.2	55.3	55.6	55.3	55.9	55.7

Values given in residues per 1000 total residues

Table 18. Amino acid composition of wool treated with sodium hydroxide

Temp. of treatment: 20°C

Time of treatment: 2 hrs.

	Untreated wool	Wool treated with sodium hydroxide					
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0 (N)
Ala	54.9	56.4	56.6	57.6	59.8	62.1	63.0
Arg	72.9	73.7	74.7	72.8	74.6	72.8	76.2
Asp	64.2	65.2	65.4	65.5	68.5	70.9	70.7
Cys	58.5	44.3	34.6	21.3	16.6	11.2	12.7
Glu	127.7	125.6	130.1	130.2	136.2	143.5	144.8
Gly	78.8	78.3	76.6	72.4	67.3	63.2	62.0
His	7.7	11.0	11.1	10.7	11.9	10.6	11.4
Ileu	37.8	32.3	31.7	31.8	33.6	34.0	34.6
Leu	78.5	77.7	77.9	77.2	79.3	81.9	81.8
LAL	0.5	2.9	4.9	4.7	5.2	6.1	6.1
Lan	1.7	11.3	22.6	36.3	40.9	44.6	43.7
Lys	28.8	28.2	27.7	24.9	25.3	25.5	27.3
Met	6.1	6.2	5.8	6.2	5.3	4.6	6.0
Phe	27.9	29.3	27.4	26.8	26.0	24.6	24.3
Pro	77.2	80.5	78.5	77.2	78.9	77.4	77.9
Ser	115.0	113.5	114.7	111.2	108.2	106.5	106.8
Thr	68.1	69.5	70.3	70.6	72.1	72.3	72.9
Tyr	31.7	31.5	29.5	27.7	24.3	25.4	24.0
Val	55.9	60.3	60.9	60.8	56.8	58.6	60.0

Values given in residues per 1000 total residues

リンクの存在では、無処理羊毛に比べてジサルファイドの交換反応の速度は低下しないものと考えられる。

一方、炭酸ナトリウム処理羊毛では Table 14 から明らかなように、シスチンを含めた全クロスリンク量もとの羊毛より多く、また Table 13, 14, 15 から明らかなように全クロスリンク量は処理に用いたアルカリのうちで最も多かった。前章における結果からも明らかなように、炭酸ナトリウム処理羊毛の応力-ひずみ曲線の降伏後勾配はもとの羊毛のそれよりも高く、応力緩和の第2ステージでの緩和量も減少した。これらの機械的性質はジサルファイド結合の分解によって、新たに形成されたランチオンやリジノアラニンなどの安定なクロスリンクが、ジサルファイド交換反応の、速度低下の原因の1つとして作用したためと考えられる。アンモニア処理羊毛と炭酸ナトリウム処理羊毛の比較をするために、炭酸ナトリウムの0.2 N, 40°C, 2時間処理を行なった羊毛について、そのクロスリンク量を定量したところ、シスチン減少量は100 μ M/gwool, ランチオン, リジ

ノアラニンの形成量はそれぞれ羊毛1g当り, 100 μ M, 27 μ Mであった。これをアンモニアの0.7 N, 60°C, 2時間処理を行なったものと比べて見ると、シスチン減少量は83 μ Mであるのに対して、ランチオン, リジノアラニンの形成量はそれぞれ61 μ M, 9 μ Mであり、安定なクロスリンク形成量に大きな相違のあることがわかる。また、炭酸ナトリウム処理羊毛(0.2 N, 40°C, 2時間)はその機械的性質が安定なクロスリンクの形成を示す挙動をすることが前章より明らかであり、ことに降伏後勾配がアンモニアのそれよりかなり高くなることを示した。両処理間の差異はランチオンの形成量の差異もあるが、リジノアラニンの形成量が3倍も相違していることは注目に値する。このことは、アンモニア処理羊毛と炭酸ナトリウム処理羊毛の機械的挙動の相違はランチオンの形成量の相違によってもたらされたとの解釈にとどまらず、リジノアラニンの機械的性質への寄与を示唆するものと考えた。

水酸化ナトリウム処理羊毛でもランチオン, リジノ

アラニンが形成され、シスチンを含めた全クロスリンク量はリジノアラニンの形成によって、もとの羊毛より増加した。

これらの事実は単繊維の機械的挙動に影響するものと考えられる。前章での結果によると、応力緩和の第2ステージ、すなわちジサルファイドの交換反応の速度に支配される緩和量は水酸化ナトリウム処理によって減少し、ランチオン、リジノアラニンの形成事実とよく対応するものと考えられる。一方、応力一ひずみ挙動での降伏後勾配は水酸化ナトリウム処理によって低下することが認められ、この現象は安定なクロスリンクの形成された事実と矛盾する。この矛盾に関してアミノ酸組成の変化を検討してみると、すでに述べたように、グリシン、チロシン、フェニルアラニン、セリンなどの減少、グルタミン酸、リジンの増加などが水酸化ナトリウム処理によって起こることがわかった。これらアミノ酸の増減から HARRAP と GILLESPIE⁶⁵⁾ によって最初に注目され、THOMPSON と O'DONELL^{66,67)} によって分画された high-glycine-tyrosine 蛋白質の分解、流失が推察された。すなわち、水酸化ナトリウムによる羊毛ケラチンの処理はその high-glycine-tyrosine 蛋白質に作用し、これを分解し、そのために安定なクロスリンクの形成にもかかわらず降伏後勾配が低下したと考えられる。この high-glycine-tyrosine 蛋白質の形態学的な存在部位については不明な点が多いが¹⁾、その一部は細胞膜複合体⁶⁸⁾ (Cell membrane Complex) 中のセメント物質に存在することが知られている。水酸化ナトリウムによる羊毛ケラチンの処理によって分解される high-glycine-tyrosine 蛋白質がセメント物質を含む細胞膜複合体からのものを含んでいるとすれば、細胞間物質であるセメント物質は剛体であることから⁶⁹⁾、当然繊維のかたさは減少してくる。以上のことから、水酸化ナトリウム処理羊毛の応力一ひずみ挙動はセメント物質の分解に伴う繊維のかたさの減少によると考えられる。

以上の考察から、応力緩和挙動はアルカリ処理により羊毛繊維に形成されるランチオン、リジノアラニンの安定なクロスリンクの形成を反映することがわかった。一方、応力一ひずみ挙動は羊毛繊維に形成される安定なクロスリンクの影響のみでなく、アルカリ処理によって生ずる繊維の化学的变化とそれに伴う形態学的変化の総和が関与してくると考えられる。

5. 要 約

羊毛をアルカリで処理したさい、処理に用いたアルカ

リの種類の相違がランチオン、リジノアラニンなどの安定なクロスリンクの形成におよぼす効果、およびアミノ酸組成におよぼす影響などについて検討し、さらにそれらの結果と第1章でえられた羊毛繊維の機械的挙動との関係についても考察した。脱脂コリデール羊毛をアンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムで処理した。処理羊毛を塩酸で加水分解し、アミノ酸自動分析装置で分析した。得られた結果の要点はつぎのとおりである。

(1) アンモニア処理羊毛ではシスチンの減少分がすべてランチオンの形成に結びつかず、またリジノアラニンの形成量は極めてわずかであった。そのため、シスチンを含めた全クロスリンク量はもとの羊毛より低かった。一方、クロスリンクと関わりのないアミノ酸はアンモニア処理によって影響を受けなかった。以上の結果は単繊維の機械的挙動はアンモニア処理によってほとんど影響されないという第1章での結果とよく一致するものと考えた。

(2) 炭酸ナトリウム処理羊毛では処理に用いたアルカリのうち最もクロスリンク量が多く、リジノアラニンの形成によって、シスチンを含む全クロスリンク量はもとの羊毛より多くなった。第1章でえられた炭酸ナトリウム処理羊毛の機械的挙動の変化は処理によって形成された安定なクロスリンクによることがわかった。

(3) 水酸化ナトリウム処理羊毛ではリジノアラニンの形成によって、もとの羊毛より全クロスリンク量は多くなったが、応力一ひずみ挙動は安定なクロスリンク形成を反映しなかった。一方、アミノ酸組成から、セメント物質に由来する high-glycine-tyrosine 蛋白質の分解が考えられ、応力一ひずみ挙動の変化はこの蛋白質の分解によるものと考えられた。

第3章 羊毛繊維の形態学的構造におよぼすアルカリ処理の影響

1. 緒 言

第1章および第2章において、羊毛単繊維の機械的性質、アミノ酸組成の変化から、羊毛繊維におよぼすアルカリ処理の影響を検討してきた。そのさい、処理に用いたアルカリの種類によって、羊毛繊維におよぼす作用は異なることを明らかにした。アルカリ処理に伴う単繊維の機械的挙動の変化をアミノ酸組成から検討するのみでなく、機械的挙動の変化と繊維の形態学的変化との関係を検討することは羊毛繊維に対するアルカリの作用を総和としてとらえる上で極めて重要なことである。

繊維の形態学を検討する上で、羊毛繊維の表面部分を

形成するクチクル，すなわちスケール構造の観察および繊維の内部構造の観察を行なう必要がある。前者については走査型電子顕微鏡の開発によって，その観察は極めて容易となり，最近の文献に限っても，かなりの報告⁷⁰⁻⁷⁶⁾がある。一方，羊毛のアルカリ処理に関する研究では第2章にも述べたように，従来は化学的変化を追求するにとどまり，スケール構造のアルカリ処理に伴う変化についての報告は全くないといえる。繊維内部の微細構造に関する研究は透過型電子顕微鏡によらねばならない。

ROGERS⁶⁸⁾はアララダイトを包埋剤として用い，羊毛の微細構造を明らかにした。ROGERS 以後，SWIFT⁷⁷⁾，KULKARNI⁷⁸⁾，CHAPMAN 等^{79,80)}によっても透過型電子顕微鏡による羊毛の研究は行なわれてきたが，アルカリ処理羊毛に関する観察報告は全くない。第2章までに述べたように，水酸化ナトリウム処理した羊毛単繊維の応力-ひずみ挙動はアンモニアや炭酸ナトリウムで処理した単繊維では著しく異なった挙動を示す。この水酸化ナトリウム処理羊毛の特有的挙動はアミノ酸組成の変化から，剛体物質を構成する high-glycine-tyrosine 蛋白質の分解流失によってもたらされた繊維のかたさの減少によるものと推測した。この high-glycine-tyrosine 蛋白質の羊毛繊維内における存在部位は不明な点も多いが¹⁾，オスミック酸によって染色される δ 層と呼ばれるセメント物質を含む細胞膜複合体に存在することが知られている。そこで，本章では単繊維の機械的性質におよぼすアルカリ処理の影響を透過型電子顕微鏡を用いて形態学的な面から考察し，更に毛のつや，光沢と深いかわりのあるスケール構造におよぼすアルカリ処理の影響を観察検討した。

2. 実験方法

(1) 供試羊毛

道立滝川畜産試験場より得たコリデール羊毛をまず石油エーテル，ついでエチルアルコールで脂質を抽出し，羊毛先端部と下端部を切除した後，実験に供した。

(2) アルカリ処理

羊毛 2g をアンモニア，炭酸ナトリウム，水酸化ナトリウム，それぞれの溶液 100 ml に浸漬し，2時間処理した。アルカリ溶液の濃度はアンモニア，炭酸ナトリウムでは 0.1 N から 1 N までの範囲とし，処理温度は 60°C，水酸化ナトリウムでは濃度 0.4 N まで，処理温度は 20°C とした。

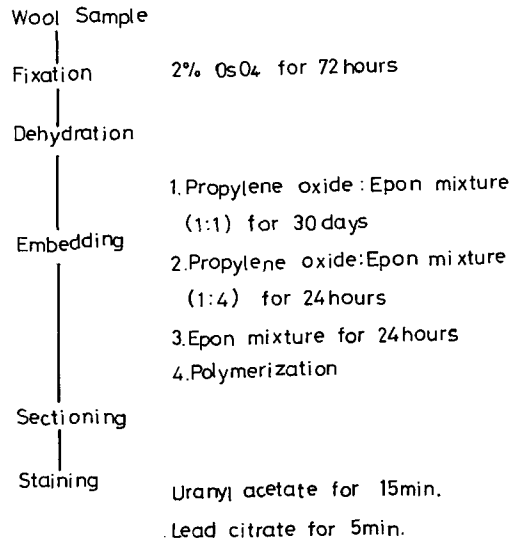


Fig. 7. Methods for electron microscopy of wool

(3) 透過型電子顕微鏡観察に当たっての羊毛繊維の固定，包埋，染色方法

透過型電子顕微鏡による観察に当たっては Fig. 7 に示す手順により，固定，包埋，染色を行なった。

まず単繊維を用いて，試料羊毛を径 1 mm，長さ 3 mm 程度の繊維束にまとめ，2% のオスミック酸で 72 時間固定，染色を行なった。ついで，常法によりアルコールで脱水し，エポンで包埋した。なお包埋に当たって，エポンと羊毛の親和性を高め，樹脂の浸透を高めるために，常法とは幾分条件を変えて行なった。まず，Propylene Oxide，エポン 1:1 のものに 1 カ月浸漬し，ついで Propylene Oxide，エポン 1:4 に一昼夜，さらにエポン mixture に一昼夜浸漬し，その後常法により重合させた。重合後，ガラスナイフで切片作製後，ウランと鉛による二重染色を行なった。観察は日立製 Hu-12 型によって行なった。

(4) スケール構造の観察

スケール構造は風乾した試料をイオン・スパッタ法により金で蒸着し，日本電子製 JSM-T 20 型走査電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 観察結果および考察

(1) スケール構造におよぼすアルカリ処理の影響

Photo. 1 は無処理羊毛のスケール構造について示したものである。スケールとスケールの重なる部分に

gap の形成されている様子が観察される。この gap を形成する部分、すなわちスケール先端部はエキソクチクルから成るといわれている。またエキソクチクルから成るスケール外表面部は凹凸のない滑らかな面から成っていることがわかる。

Photo. 2~7 は炭酸ナトリウムを用いて、アルカリ処理の時間に伴うスケール構造の変化を観察したものである。炭酸ナトリウム濃度は 1 N, 処理温度は 60°C であった。10 分間の処理によって、スケール先端部が破壊され、一部ではスケール先端部の消失も認められる。さらに無処理羊毛では外表面部が平滑であったが、10 分間の処理で外表面部は平滑さを失い、粗い面を示している (Photo. 2)。処理時間 20 分後ではスケール間の gap はほとんど認められず、一部では先端部以外でのエキソクチクル部分の消失が認められる (Photo. 3)。この傾向は 30 分の処理によってさらに進行し、スケール先端部分は完全に消失し、全体にわたって、スケールの外表部、すなわちエキソクチクルの分解消失の進行状態が認められる (Photo. 4)。45 分間処理すると、30 分処理によって失われたスケール間の gap が再び認められる。この gap の出現は、スケール外表部のエキソクチクルの分解がスケールの重なった部分、すなわち二重になった部分で下になっているスケールのエキソクチクルが分解して、新たに出現したものと思われる。またスケール外表部に「しわ」が認められ、平滑さを著しく失った様子が観察される (Photo. 5)。スケール外表部に出現したしわ状の凹凸は処理時間が長くなるにつれて進行していく様子が観察された (Photo. 6, 7)。

つぎにアルカリの種類によってスケール構造におよぼす作用の違いについて検討した。photo. 8~11 はアンモニアを用い、処理温度および時間を 60°C, 2 時間の条件で濃度を変えて処理した場合のスケール構造について示したものである。Photo. 8 は 0.1 N の濃度で処理した場合である。これによるとスケール先端部の消失状況がよく観察される。スケール先端部の消失は分解溶出されるのではなく、先端部がはぎとられて消失するものと思われる。0.2 N での処理の場合にはスケール先端部が繊維のほぼ全領域にわたって消失し、一部には先端部以外のスケール外表部の消失が進行している (Photo. 9)。濃度が 0.8 N まで、同様の傾向が進行し、一部でしわの出現が認められる (Photo. 10)。処理濃度 1 N では急激な変化がスケール上に認められ、スケール外表部の分解消失が著しく進み、個々のスケールの厚みは減少し、また繊維全体にわたってしわの形成が認められ、そのため

スケール外表部の平滑性が失われていたが、炭酸ナトリウム処理の場合に比べて、スケール外表部の状態は平滑であると思われる (Photo. 11)。

Photo. 12~13 は水酸化ナトリウムを用いて処理した場合である。処理温度および時間は 20°C, 2 時間であった。photo. 12 は濃度 0.2 N で処理したものである。これによると水酸化ナトリウムによる処理の場合には炭酸ナトリウムやアンモニアの場合に比べて、低濃度でもしわの形成が認められ、また形成されるしわの形状もかなり異なったものであると観察される。すなわち、形成されるしわが他のアルカリの場合にはかなり細いものであったのに対し、水酸化ナトリウムの場合にはかなり太いしわとして観察される。0.4 N の濃度で処理すると、スケール全体にわたって激しいしわの形成が認められ、スケールの平滑性は完全に失われ、激しい凹凸のある面に変化しているのが観察される (Photo. 13)。

炭酸ナトリウムおよびアンモニアによるスケール構造への作用はスケール間で gap を形成しているスケール先端部の消失がまず生じ、ついで残存スケールの外表部、すなわち、エキソクチクルに分解がおよび、ついで外表部に部分的にしわを生じ、さらにそのしわがスケール全体におよぶ様子が観察された。一方、水酸化ナトリウムの場合にはエキソクチクルから分解が徐々に経過、進行する以前に、スケール全体にわたって激しいしわを形成しながら分解の進む様子が観察された。またしわの形状は水酸化ナトリウムによる処理と他のアルカリによる処理とは異なり、アンモニアや炭酸ナトリウムの場合には小刀で削ったような細く、鋭利な形状を示したが、水酸化ナトリウムでは太く、うねのような形状を示していた。スケール外表部の平滑性の点から検討すると、アンモニアの場合にはスケール外表部での凹凸の出現はかなり少なく、平滑性を維持しているが、炭酸ナトリウムでは凹凸がかなり出現し、処理条件が激しくなると粗い外表部が観察された。水酸化ナトリウムでは低濃度での処理によっても、スケール外表部に激しい凹凸を生じ、平滑性は全く失われた。炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウム処理羊毛ではアンモニア処理羊毛に比べ、実際に触れてみるとかなりザラザラした手触りを与えるが、この感触の原因として上記のスケール外表部の凹凸の出現がその一因と思われる。

(2) 細胞膜複合体におよぼすアルカリ処理の影響

Photo. 14 は無処理羊毛の皮質部分について示したものである。

これから、細胞膜複合体の構成が β 層と呼ばれる外側の白い部分とオスミック酸によって染色される δ 層と呼ばれる黒い部分とから成ることが識別される。この細胞膜複合体を構成する蛋白質は high-glycine-tyrosine 蛋白質であると言われ、また δ 層はセメント物質として繊維のかたさに寄与していると考えられている。

Photo. 15 は無処理羊毛のスケール間の細胞膜複合体について示したものである。スケール間の細胞膜複合体にあっても、皮質部分で観察されたと同様、 β 層と δ 層とが観察される

アンモニア処理羊毛 (1 N, 60°C, 2時間) の細胞膜複合体については Photo. 16 に示したとおりである。これによると皮質の細胞膜複合体にわずかな変化が認められたが、 δ 層は複合体中に存在している。一方、スケール間の細胞膜複合体は全く影響を受けていないことが観察される。

炭酸ナトリウム処理 (1 N, 60°C, 2時間) が羊毛の細胞膜複合体におよぼす影響は Photo. 17 に示したとおりである。

これによると、アンモニア処理の場合と同様、皮質の細胞膜複合体は処理によって変化を示し、またスケール間の δ 層も幾分明瞭さを欠いているが、 δ 層は流失することなく、細胞膜複合体中に存在している。

水酸化ナトリウム処理が羊毛の細胞膜複合体におよぼす影響は Photo. 18~20 に示したとおりである。

Photo. 18 は 0.1 N, 20°C, 2時間処理したものであるが、これによると、皮質の細胞膜複合体に変化が認められる。すなわち、アンモニアや炭酸ナトリウム処理羊毛の場合と同様、無処理羊毛で認められたような β 層、 δ 層の識別が不明となり、更に一部では δ 層の消失も観察される。一方、スケール間に存在する細胞膜複合体は β 層、 δ 層の識別が明瞭であり、Photo. 15 と比べ何等の変化も認められない。

Photo. 19 は 0.2 N, 20°C, 2時間処理した場合であるが、これによると皮質の細胞膜複合体の δ 層はほとんど消失しているのが認められる。一方、スケール間の細胞膜複合体は β 層、 δ 層の識別が明瞭であり、無処理羊毛のそれと同様であると観察される。

Photo. 20 には水酸化ナトリウム、0.4 N, 20°C, 2時間処理した場合のスケール間の細胞膜複合体を示した。これによると、複合体中の δ 層はほとんど消失している様子が観察される。すなわち、水酸化ナトリウムによる処理では温度 20°C, 2時間処理の場合、0.2 N 以上の濃度で、スケール間の細胞膜複合体は処理の影響を受け、

0.4 N の処理では δ 層の完全な消失をもたらすものと考えられた。

第 1 章および第 2 章において、アルカリによる羊毛繊維への作用は処理に用いたアルカリの種類によって異なることを、単繊維の機械的性質、アミノ酸組成の変化などから指摘してきたが、本章における観察結果から、形態学的にも、アルカリの種類による羊毛繊維への作用の相違を確認することができたと考える。すなわち、1 N までの濃度のアンモニアや炭酸ナトリウムによる処理では皮質の細胞膜複合体には作用をおよぼすが、細胞膜複合体中に存在しているセメント物質 (δ 層) は消失することなく、複合体中に存在していた。一方、水酸化ナトリウムによる処理では 0.2 N の濃度で処理すると、皮質の細胞膜複合体中の δ 層は消失し、またスケール間に存在する細胞膜複合体の δ 層は皮質中の δ 層に比べ、水酸化ナトリウムに対する抵抗性が高く、0.2 N までの濃度では安定であるが、0.4 N の濃度による処理では消失することが認められた。

細胞膜複合体は化学的には high-glycine-tyrosine 蛋白質を含み、また δ 層は物理的には剛体物質として繊維のかたさに寄与すると考えられている。前章までに水酸化ナトリウム処理羊毛の応力の低下を確認し、またアミノ酸組成の変化から、high-glycine-tyrosine 蛋白質の減少を述べたが本章における観察結果は以上のような前章までの結果を形態学的に確認したものであると考える。

単純なジサルファイド結合の切断による応力の低下は別の新たな架橋結合を導入することで部分的改善の可能であることが、ジサルファイド結合を還元的に処理した繊維について報告⁸⁾されているが、水酸化ナトリウム処理繊維における応力の低下は羊毛繊維の基本的構造変化に由来しており、目下のところその改善は不可能であると思われる。以上の結果に基づき、水酸化ナトリウムによる処理は本論文の目的に合致しないため、第 4 章以後の実験では取り扱わないこととした。

4. 要 約

前章までに、羊毛繊維に対するアルカリの作用について、その機械的性質、アミノ酸組成におよぼす影響について検討してきたが、羊毛繊維に対するアルカリの作用を総和としてとらえる上で、形態学的な面からの検討が必要である。そこで本章ではまず羊毛の光沢や感触と深く関わるスケール構造に対するアルカリの作用について走査型電子顕微鏡で検討し、ついで透過型電子顕微鏡を

用いてアルカリの羊毛繊維に対する作用を繊維内部の微細構造、特に機械的性質と関連を有する細胞膜複合体の変化について検討した。得られた結果の概要はつぎのとおりであった。

(1) アンモニアや炭酸ナトリウムによる処理では皮質の細胞膜複合体に作用をおよぼすが、セメント物質として繊維のかたさに寄与する δ 層は消失することなく、細胞膜複合体中に存在していた。

一方、水酸化ナトリウムによる処理では、0.2 Nの濃度で皮質の細胞膜複合体中の δ 層は消失し、またスケール間に存在する δ 層は皮質の δ 層に比べ抵抗性が高く、0.2 Nまでの濃度では安定であるが、0.4 Nの濃度による処理では消失した。

前章までに、水酸化ナトリウム処理繊維の応力の低下、またアミノ酸組成の変化から、high-glycine-tyrosine蛋白質の減少について述べてきたが、本実験結果は以上のような物理的、化学的变化を形態学的に確認した。

(2) アルカリによるスケール構造への作用はスケール間で gap を生じているスケール先端部の消失がまず生じ、ついで残存スケールの外表部すなわちエキソクチクルに分解のおよぶ様子が観察された。

無処理羊毛のスケール外表部は極めて平滑であるがアルカリ処理によって外表部は凹凸となり、平滑性は失われた。凹凸の程度は水酸化ナトリウムで最も激しく、ついで炭酸ナトリウム、アンモニアの順であった。炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウム処理羊毛ではアンモニア処理羊毛に比べ、感触の面でかなりザラザラした手触りを与えるが、その原因はスケール外表部の凹凸の程度の相違によるものと考えられる。

第4章 アルカリ処理羊毛に対するアイロニングの効果

1. 緒言

第3章から、羊毛繊維に対するアルカリ処理は繊維の外表部を形成するスケール構造に作用し、その構造は平滑な状態から、凹凸のある面へと変化することを明らかとした。また、スケール表面の平滑性の損傷は繊維が本来もっている光沢や滑らかな感触を損う危険性を示唆した。

他方、アイロン処理が毛皮や繊維製品の光沢や感触の改善に利用されている。ことに羊毛皮では繊維が本来もっているクリムプスを直毛状態にセットし、合わせて繊維の光沢を改善するため、アイロニングを行なう。このアイロニングによって得られるセットは一時的なもの

だけでなく、できるだけ永続的なものとする必要がある。このため、アイロニングに当って、ホルマリンを含むアイロン水を用い、ホルマリンとアイロンの熱によってセットを永続的なものとしている。そこで本実験ではまずホルマリンと羊毛との反応について検討し、ついでアイロニングに伴う羊毛繊維の変化をアミノ酸組成とスケール構造の変化から考察した。さらに、アルカリ処理によって羊毛のスケール構造に出現したしわ状の凹凸が羊毛繊維の光沢や感触を損うと考えられるので、これに対するアイロニングによる改善の可能性について検討した。

2. 実験方法

(1) 供試羊毛

石油エーテルとエチルアルコールで脂質を抽出したコリデール羊毛を用いた。

(2) 羊毛とホルマリンとの反応条件

羊毛約1gを50 mlのアンブルに入れ、これにホルムアルデヒド溶液50 mlを加え、封管した後、60°Cの恒温水槽で反応を行なった。

(3) ホルムアルデヒド溶液の調製

40%ホルムアルデヒド溶液を所定モル濃度になるよう蒸留水で希釈した。pH 3~8の範囲で羊毛によるホルムアルデヒドの結合量はpHに依存しないとの報告⁸²⁾があるので、pHの調整を行なわなかったが、本実験でのホルムアルデヒド溶液のpHは4前後(pH 3.7~4.2)であった。

(4) 反応ホルムアルデヒドの定量

羊毛と反応したホルムアルデヒド量は0.3 Mの磷酸溶液を用いる MIDDLEBROOKE の方法⁸³⁾によった。その手順はつぎのとおりである。ホルムアルデヒドと反応した羊毛を2時間流水で洗浄した後、105°Cで乾燥した。乾燥後羊毛を精秤し、0.3 Mの磷酸溶液で3回蒸溜した。蒸溜によって羊毛から遊離してくるホルムアルデヒドを0.1 Mの重亜硫酸ナトリウムに吸収、澱粉を指示薬として、0.1 N沃素で滴定して反応ホルムアルデヒドを定量した。

(5) アミノ酸分析

アミノ酸分析は日本電子製のアミノ酸自動分析装置を用いて行なった。加水分解の条件等は第2章に述べた手順により行なった。

(6) スケール構造の観察

スケール構造はイオン・スパッタ法によって蒸着した試料を走査型電子顕微鏡を用い、1500倍で観察した。

(7) アイローニング

アイローニングは温度調整のできる家庭用アイロンを用い、アイロン表面温度を 155°C, 180°C として実施した。

3. 結果および考察

(1) ホルムアルデヒドと羊毛の反応

反応温度 60°C, 反応時間 30 分の条件下で、羊毛とホルムアルデヒドとの反応量におよぼすホルムアルデヒド濃度の影響についての実験結果は Table 19 に示したとおりである。なお、アミノ酸分析の結果から、ホルムアルデヒド処理羊毛ではチロシンのみに変化が認められたので、ここではチロシン含量のみについて示した。

Table 19 から、1.5 M のホルムアルデヒド溶液で処理した羊毛を 0.3 M の磷酸で蒸溜すると、その羊毛のチロシン含量は未処理羊毛のそれとほぼ同じであり、このことから、羊毛と結合したホルムアルデヒドは磷酸との蒸溜ですべて回収されることがわかった。また、ホルムアルデヒド濃度を高めて処理すると、結合ホルムアルデヒド量は増加し、一方羊毛中のチロシン含量は減少した。

つぎに羊毛とホルムアルデヒドとの反応におよぼす反応時間の影響について検討した。反応温度は 60°C, ホルムアルデヒド濃度は 1 M に一定した。なお、実際のアイローニングにあつては、羊毛に対するアイロン水の湿潤性を高め、またアイローニング時における羊毛の伸張を

容易にするため、メタノールを加えて用いるのが一般的であるので、メタノール 50% 溶液中でのホルムアルデヒドと羊毛との反応についても検討した。その結果は Table 20 に示したとおりである。

Table 20 から、メタノールを加えたホルムアルデヒド溶液と羊毛との反応ではホルムアルデヒドの結合量はホルムアルデヒド水溶液での結合量に比べて少ない。とくに、反応時間の短い場合にその傾向は著しい。一方、チロシンの変化量はホルムアルデヒドの反応量によく対応し、メタノールを加えた場合 結合ホルムアルデヒド量の低下に応じて羊毛中のチロシン含量は多くなった。

Table 19, 20 における結合ホルムアルデヒドとチロシ

Table 20. Effects of reaction time on the amounts of HCHO liberated from wool by distilling with 0.3 M-H₃PO₄ and tyrosine content of wool

Reaction time (min.)	HCHO 1 M Temp. 60°C			
	HCHO liberated by distillation (mg/gw)		Tyrosine content of wool (μ moles/gw)	
	HCHO	HCHO+CH ₃ OH	HCHO	HCHO+CH ₃ OH
10	5.0	2.6	80	147
20	6.4	3.9	70	96
30	7.0	5.2	48	77
45	7.5	5.5	37	84
60	8.2	6.3	22	37

Table 19. Effects of HCHO concentration in reaction bath on the amounts of HCHO liberated from wool by distilling with 0.3 M-H₃PO₄ and tyrosine content of wool

Concentration of HCHO in reaction bath (M)	Time 30 min. Temp. 60°C	
	HCHO liberated by distillation (mg/gw)	Tyrosine content of wool (μ moles/gw)
0	0	275
0.2	3.7	133
0.4	5.1	102
0.6	5.8	96
0.8	6.4	64
1.0	7.0	66
1.5	7.3	45
1.5*	—	273

*: Treatment with formaldehyde followed by distillation in presence of H₃PO₄

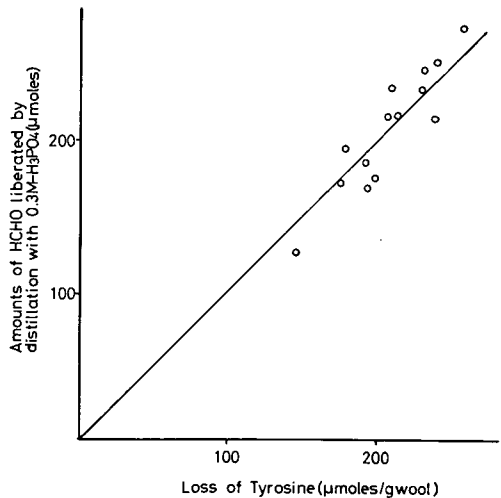


Fig. 8. The relation of the loss of tyrosine to the amounts of HCHO liberated by distilling with 0.3 M-H₃PO₄

ン変化量との関係を図示すると、Fig. 8 のとおりである。なおチロシン減少量、結合ホルムアルデヒド量とも羊毛1g当りのモル数で示してある。

Fig. 8 によると、pH 4 前後でのホルムアルデヒドと羊毛との反応において、ホルムアルデヒドはチロシンと反応し、チロシンと結合したホルムアルデヒドは0.3 Mの磷酸による蒸溜で回収されることがわかる。しかもチロシンとホルムアルデヒドの反応はモル比で1:1であると考えられる。

(2) 羊毛繊維におよぼすアイローニングの影響

アイローニングの条件が羊毛繊維におよぼす影響の相違について、まずアミノ酸組成から検討した。アミノ酸分析の結果から、シスチン、セリン、チロシンに変化が認められたので、その結果を Table 21 に示した。

Table 21 によると、アイロン水を用いなかった場合、シスチン、セリンの減少量が多く、未知ピークが最も多かった。この傾向はアイロン表面温度を155°Cから180°Cに高めると、一層顕著であった。一方、メタノールとホルムアルデヒドとの混液をアイロン水として用いた場合には、セリン含量の変化が最も少なく、また、未知ピークの量も少なかった。またメタノール、ホルムアルデヒド混液をアイロン水として用いた場合、アイロン表面温度の上昇はセリン、シスチン含量や未知ピークの量にあまり影響しなかった。アイロン水として、水またはホルムアルデヒド水溶液を用いた場合はほぼ似たような

Table 21. Influence of ironing on the content of Cys, Ser, Tyr, and unknown peak (U.P.) of wool

	(μ moles/g wool)			
	Cys	Ser	Tyr	U.P.
untreated wool	503	988	275	0
D-155°C	442	857	272	2.3
D-180°C	421	756	280	3.5
W-155°C	511	949	261	0.9
W-180°C	486	868	249	1.7
F-155°C	427	904	12	1.3
F-180°C	410	901	14	1.6
MF-155°C	476	975	19	1.0
MF-180°C	472	955	14	1.1

- D: Dry ironing
- W: Using the water for ironing
- F: Using the formaldehyde solution for ironing
- MF: Using the formaldehyde-methanol solution for ironing

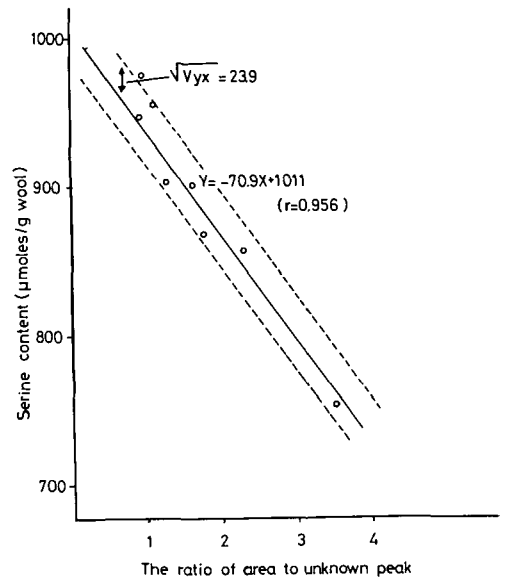


Fig. 9. Correlation of serine and unknown peak

傾向を示した。

ホルムアルデヒドと羊毛との反応を検討した際、メタノールを加えると羊毛による結合ホルムアルデヒド量は減少することを認めたが、実際のアイローニングではチロシンの修飾割合から見れば、羊毛による結合ホルムアルデヒド量はメタノールによって影響されないと考えられる。またチロシンの修飾割合から、アイローニングで結合するホルムアルデヒド量は羊毛1g当り、7.5~7.8 mg と推定される。

Table 21 から、アイローニングによって、セリン含量が減少し、未知ピークの出現が認められたが、その両者の相関について検討した結果を Fig. 9 に示した。

これから、セリン含量と未知ピークの相関係数は $r = 0.956$ と極めて高く、両者には有意な相関 ($P < 0.01$) のあることがわかった。セリンはシスチンなどと共に、羊毛繊維のクチクル、すなわち繊維の外表面部を形成するスケール細胞に多く含まれることから¹⁾、アイローニングによるスケール構造の損傷が推察されるので、アイローニングに伴う羊毛繊維のスケール構造の変化を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果は Photo. 21~28 に示したとおりである。

アイロン水を用いなかった場合、アイロン表面温度155°Cでもスケールの損傷が認められ (Photo. 21)、180°Cでは著しい損傷が観察され、一部ではスケールがすっかり失われたものも観察された (Photo. 22)。

アイロン水として水を用いた場合にも、アイロン表面温度 155°C, 180°C ともスケールの損傷が認められた (Photo. 23, 24)。しかし、その損傷程度はアイロン水を用いなかった場合 (Photo. 21, 22) に比べ緩和されていた。

アイロン水としてホルムアルデヒド水溶液を用いた場合 (Photo. 25, 26) にはスケールの損傷が認められるものの、その程度は水をアイロン水として用いた場合とほぼ同じ程度であり、アイロン水を用いなかった場合に比べ、かなり緩和されていた。

アイロン水としてメタノールとホルムアルデヒドの混液を用いた場合 (Photo. 27, 28) には、アイロン水を用いなかった場合に比べ、スケール構造の損傷は著しく緩和され、水またはホルムアルデヒド水溶液をアイロン水として用いた場合より、さらにスケール構造の損傷は少なく、アイローニングによる損傷を観察、確認するのが困難であった。

以上のような観察結果は Table 21 で認められたアミノ酸分析の結果と良く対応していると考えられた。

(3) アルカリ処理羊毛のスケール構造におよぼすアイローニングの効果

アイローニングの条件として、メタノールを加えた 1 M のホルムアルデヒド溶液をアイロン水として用い、アイロン表面温度を 155°C, 180°C としてアルカリ処理羊毛に対するアイローニングの影響をアミノ酸組成の変化から検討した結果は Table 22, 23 のとおりである。

これによると、炭酸ナトリウム、アンモニアいずれで処理した羊毛についても、アイローニングの影響はほぼ同じ程度であると思われる。アイロンの熱による損傷と考えられる未知ピークの大きさは、無処理羊毛で認められたもの (Table 21) とほぼ同じであり、またセリン、シスチン、ランチオンなどの含量の減少も少なく、アルカリによる処理がアイローニングによる損傷を大きく

Table 22. Influence of ironing on wool treated with sodium carbonate (0.6 N, 60°C, 2hrs.)

	(μ moles/g wool)				
	Cys	Lan	Ser	Tyr	U.P.
no-ironing	256	264	948	268	0
M.F. 150°C	251	253	926	0	0.93
M.F. 180°C	247	250	901	0	0.94

M.F.: Using the formaldehyde-methanol solution for ironing

Table 23. Influence of ironing on wool treated with ammonia (1 N, 60°C, 2hrs.)

	(μ moles/g wool)				
	Cys	Lan	Ser	Tyr	U.P.
no-ironing	400	85	970	278	0
M.F. 155°C	379	92	931	0	1
M.F. 180°C	380	90	923	0	0.91

M.F.: Using the formaldehyde-methanol solution for ironing

する傾向は認められなかった。一方、ホルムアルデヒドとの反応量の指標となるチロシンは、アルカリ処理した羊毛ではアイローニング後全く検出されなかった。炭酸ナトリウムで処理した羊毛ではチロシン含量が幾分少なくなるが、アイローニングの段階で総てのチロシンがホルムアルデヒドで修飾されるため、総てのチロシンが修飾されなかった無処理のもの比べて、ホルムアルデヒドによるセット効果は炭酸ナトリウム処理によるチロシン減少の影響をほとんど受けないと考えられる。

つぎにアルカリ処理羊毛に対するアイローニングの効果而走査型電子顕微鏡によるスケール構造の変化から検討した。その結果は Photo. 29-32 に示したとおりである。

これらによると、第 3 章において認められたアルカリ処理によるスケールのしわ状の凹凸はアイローニングによってほぼ完全に改善され、未処理羊毛の場合とほぼ同様の平滑なスケール構造を示すことがわかった。また、アイローニングによって、光沢や感触の改善されることが感覚的に知られていたが、本実験結果から、光沢や感触の改善はスケール構造の変化によってもたらされることが明らかになったと考えられる。

4. 要 約

一般の繊維に対して用いられているアイローニングは毛皮にも利用されており、ことに羊毛皮では繊維が本来もっているクリムプスを直毛状態にセットし、合せて繊維の光沢を改善するため、アイローニングを行なう。このアイローニングによって得られるセットは一時的なものでなく、できるだけ永続的なものとする必要がある。このため、アイローニングに当ってはホルムアルデヒドを含むアイロン水を用いている。そこで本実験ではまずホルムアルデヒドと羊毛との反応について検討し、ついでアイローニングに伴う羊毛繊維の変化をアミノ酸組成

とスケール構造の変化から追求した。さらにアルカリ処理によって出現した、しわ状の凹凸が羊毛繊維の光沢や感触を損うと考えられるので、これに対するアイローニングによる改善の可能性について検討した。得られた結果の概要はつぎのとおりである。

(1) pH 4 前後において、ホルムアルデヒドは羊毛中のチロシンとモル比で1:1の割合で結合し、チロシンと結合したホルムアルデヒドは0.3Mの磷酸による蒸留ですべて回収された。ホルムアルデヒドと羊毛との反応において、メタノールを添加すると羊毛に結合するホルムアルデヒド量は減少する。一方、アイローニングにおいては、メタノールを加えたホルムアルデヒド溶液をアイロン水として用いた場合でも、ホルムアルデヒド水溶液の場合とチロシンの修飾割合は変化せず、チロシン修飾割合から、アイローニングで結合するホルムアルデヒド量は1gの羊毛当り7.5~7.8mgと推定された。

(2) アイローニングにおいて、アイロンの熱による影響はセリン、シスチンに影響し、一方未知ピークの出現が認められた。この傾向はアイロン水を用いなかった場合に最も高く、メタノールを添加したアイロン水を用いた場合、熱による損傷が最も低かった。この関係は走査型電子顕微鏡によって観察したスケール構造の損傷程度と良く対応していた。

(3) アルカリによる前処理がアイローニングによる熱損傷を高くする傾向は認められなかった。また炭酸ナトリウムで処理を行なった羊毛ではチロシン含量が幾分低くなるが、アイローニングの段階で総てのチロシンがホルムアルデヒドで修飾されるため、羊毛1g当りの結合ホルムアルデヒド量は無処理羊毛の場合のそれとほぼ同じであり、ホルムアルデヒドによるセット効果は炭酸ナトリウム処理によるチロシン減少量の影響をほとんど受けないものと考えた。スケール構造の観察から、アルカリ処理によって生じたスケール表面の凹凸はアイローニングによってほぼ完全に改善された。

第5章 媒染および染色におよぼすアルカリ処理の効果

1. 緒言

第1章、第2章、第3章において、羊毛繊維に対するアルカリ処理の影響について基礎的な検討を加えてきたが、毛皮貴化の立場からは、アルカリ処理(キリング)が媒染や染色工程に対して具体的にいかなる効果を持つか重要な関心事である。従来、キリングの染色に対する効果は経験的に知られていたにすぎず、キリングの具体的

効果についてはほとんど明らかとされていない。そこで本章においてはアルカリキリングの媒染、染色に対する効果を媒染剤や染料の羊毛繊維内への透入、および吸着量などから検討し、さらに染色後の繊維表面の色におよぼすキリングの効果についても検討した。

2. 実験方法

(1) 供試羊毛

シスチン分解量の明らかなアンモニアおよび炭酸ナトリウム処理羊毛を用いた。シスチンの定量は第1章で述べたFOLIN法によった。なお、著者らの試験結果^{32,33)}から、生地羊毛皮の場合、シスチンが0.5~1.3%程度分解されれば染色目的には十分と考えられたため、本実験においても、シスチン分解量0.5~1.3%程度のキリング羊毛を中心に実験を進めた。

(2) 媒染試験

媒染溶液の調製

媒染はクロム媒染と銅媒染を行なった。その条件は浴比1:25、温度40°Cで、媒染溶液の濃度等はつぎのとおりである。

- A. 酸無添加の重クロム酸カリによる媒染は2g/lの重クロム酸カリ溶液を用いた。pHは4.8であった。
- B. 重クロム酸カリ2g/lの溶液に1gの重石炭酸カリを添加した溶液。この溶液のpHは3.6であった。
- C. 硫酸銅2g/lの溶液に20%醋酸を2g添加した溶液、この溶液のpHは3.2であった。

媒染剤の吸着量の測定方法

媒染溶液の濃度変化から羊毛に吸着した媒染剤の量を算出した。クロムの定量は沃度法で行なった。銅の定量は指示薬としてPAN(1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol)を用いるキレート法⁸⁴⁾によった。

羊毛繊維内への媒染剤の透入状態

クロムおよび銅の繊維内への透入状態はヘマトキシリン溶液で染色した切片を顕微鏡で観察して調べた。ヘマトキシリン溶液の調製、また弁色法はBAKERの方法⁸⁵⁾によった。包埋にはエポキシ系樹脂(商品名:セメダインスーパー)を用い、つぎの手順で行なった。媒染処理した繊維をヘマトキシリン溶液中で30分間染色し、染色した繊維束を、直径3mm、長さ3~4mmのビニール管に入れ、ビニール管と繊維束の空間に包埋剤を詰め込み、これを台木に取り付けて60°Cで5時間放置した。この後マイクロームで切片を切り取り、90分間弁色を行なった後、150倍で観察した。染色および弁色にはつぎの組成のものを用いた。

ヘマトキシリン溶液

ヘマトキシリン (C₁₆H₁₄O₆, メルク製) 1 g を蒸留水 1000 ml に溶解し、これに沃素酸ナトリウム 0.2 g を加えて加熱し、ヘマトキシリンをヘマティンに酸化した後放冷し、冷後氷醋酸 20 ml を加えて酸性としたもの。

弁色液

ホウ砂 (Na₂B₄O₇·10H₂O) 25 g/l, 赤血塩 (K₃Fe(CN)₆) 2.5 g/l の各溶液を等量混合したもの。

(3) 染色試験

染色試験は温度 60°C, 浴比 1:30 の条件で行なった。染料濃度はつぎのとおりである。

酸化染料による染色

重クロム酸カリ 2 g/l の溶液に 1 g の重酒石酸カリを添加したもの (pH: 3.6) を用い、浴比 1:25, 温度 40°C の条件下で、時間は 30 分から 300 分間の範囲で変化させ、媒染を行なった。染色は Nako brown 2G を用い、染料濃度は 1 g/l で、60 分間染色した。

酸性染料による染色

Acid Alizaline Grey G を用い、染料濃度を 1 g/l とし、これに 30% 醋酸 50 g/l, 緩染剤として Na₂SO₄·8H₂O を 50 g/l 添加した pH が 3.38 の染浴を用い、60 分間染色した。

反応性染料による染色

Remazol Red B を用い、染料濃度を 0.25 g/l とし、これに Na₂SO₄ を 1.5 g/l 添加した染浴で染色を開始し、開始 20 分後、85% 蟻酸 0.13 ml/l を加え、さらに 20 分後 0.13 ml/l を加え、90 分間染色を行なった。

羊毛による染料吸着量の測定

酸性染料、反応性染料による染色に際しては経時的に羊毛による染料の吸着量を測定した。吸着量の測定は日立製分光光度計 101 型を用いて、染色浴の濃度を比色定量し、染浴の濃度変化から間接的に吸着量を算出した。なお比色に際しては Acid Alizaline Grey G の場合は 625 nm, Remazol Red B[®] では 518 nm の波長を用いた。

染料の繊維内への透入状況

所定時間の染色を終了した繊維を直径 3 mm, 長さ 3~4 mm のビニール管に入れ、包埋剤としてエポキシ系樹脂であるセメダインスーパーの A, B 両液を 6 対 4 の割合で混合したものをビニール管と繊維束の間に詰め込み、台木に取りつけ、60°C で 5 時間放置した後、切片を切りとり、600 倍の倍率で顕微鏡下で観察して判定した。

染色状況の判定

染色後の繊維表面の色の比較は日本電色社製のデジタルカラースタジオを用い、U. C. S の L, a, b を測定し、またキリングを施さないで染色したものを基準として色差 ΔE を算出した

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \text{ NBS}$$

3. 結果および考察

(1) 媒染におよぼすキリング効果

媒染剤の透入におよぼすキリング効果

媒染剤の繊維内への透入におよぼすキリングの効果は Table 24 にまとめたとおりである。

Table 24. The effect of killing on penetration of mordanting agents into wool fiber

Condition of mordanting	Condition of killing	Amounts of cystine digestion (%)	Time of mordanting in minutes				
			30	60	120	180	300
K ₂ Cr ₂ O ₇ 2 g/L	Without treatment	0	-	-	-	-	+
	Na ₂ CO ₃						
	0.12 N, 20°C	0.47	-	-	±	+	+
	0.24 N, 40°C	1.31	-	+	+	+	+
	0.72 N, 60°C	3.65	+				
	NH ₄ OH						
	0.36 N, 20°C	0.50	-	-	±	+	+
	0.72 N, 60°C	1.39	-	+	+	+	+
K ₂ Cr ₂ O ₇ 2 g/L + 1gKHC ₄ H ₄ O ₆	Without treatment	0	+				
CuSO ₄ 2 g/L + 2gCH ₃ COOH	Without treatment	0	+				

Penetration of mordanting agents

- : nil, + : slight, ++ : considerable, +++ : perfect

これによると、酸無添加の重クロム酸カリの媒染（媒染溶液の pH:4.8）において、クロムの透入はキリングによって影響を受け、キリングの程度の激しいもの程、いい換えるとシスチン分解量の多いもの程、媒染剤は繊維内に透入し易いといえる。またシスチン分解量が同程度であれば、キリング剤としてアンモニア、炭酸ナトリウムのいずれを用いても、媒染剤の羊毛繊維内への透入に差はないものと思われる。ヘマトキシリンで染色した切片を150倍の倍率で観察した際の媒染剤の繊維内への透入状況は Plate. XVIII に示したとおりである。

酸無添加の重クロム酸カリ溶液の場合、無処理羊毛では媒染30分後に初めてクロムの繊維内への透入が認められた (Photo. 33)。シスチン分解量0.5%程度のキリング羊毛では120分の媒染後クロムの透入が始まり、300分後にはかなりの程度まで透入している (Photo. 34, 35)。シスチン分解量1.3%程度のキリング羊毛では60分後に透入が始まり、180分後には繊維内全体にクロムが透入している (Photo. 36, 37)。またシスチン分解量3.65%程度のものでは30分の媒染ですでにクロムは繊維内に完全に透入していた (Photo. 38)。

重亜硫酸カリを加えたクロム媒染と醋酸を添加した銅媒染では無処理羊毛ですら、30分の媒染で媒染剤は繊維内に透入していた (photo. 39, 40)。

媒染剤の吸着量におよぼすキリング効果

酸無添加の重クロム酸カリ溶液 ($K_2Cr_2O_7$ 2 g/l, pH: 4.8) で媒染を行なった場合のクロム吸着量の経時的变化は Fig. 10 および Fig. 11 に示したとおりである。

Fig. 10 はアンモニアでキリングを行なった羊毛の場合で、Fig. 11 は炭酸ナトリウムでキリングした羊毛の場合である。これによると、炭酸ナトリウム、アンモニアのいずれを用いたキリングでも、クロムの吸着量はキ

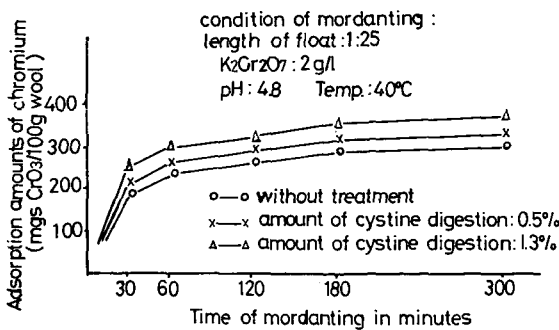


Fig. 10. Effects of killing with ammonia on adsorption amounts of mordanting agents

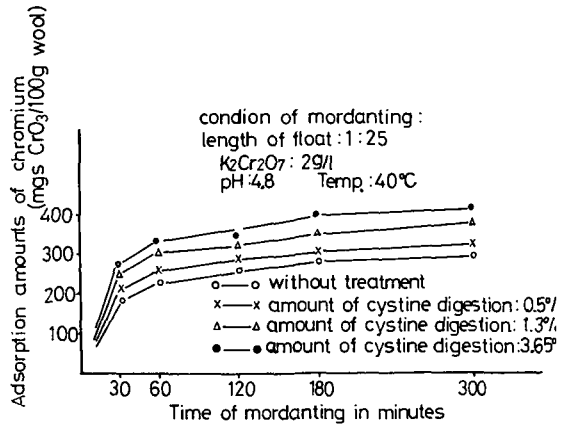


Fig. 11. Effects of killing with sodium carbonate on adsorption amounts of mordanting agents

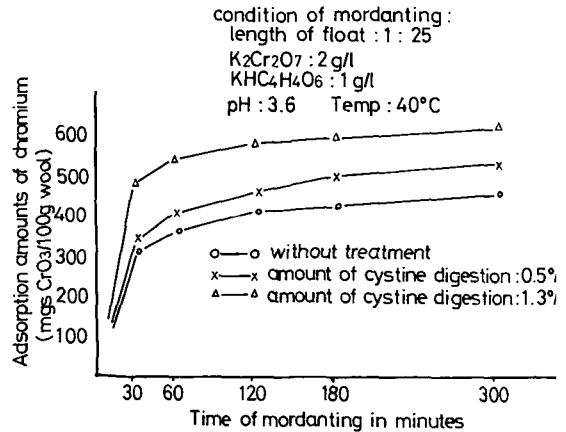


Fig. 12. Effects of killing with ammonia on adsorption amounts of mordanting agents

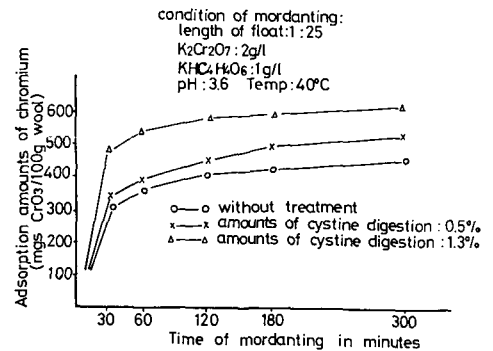


Fig. 13. Effects of killing with ammonia on adsorption amounts of mordanting agents

リングによって増加している。クロムの吸着量は最初 30 分間の媒染で急激に増加し、その後の増加割合は少ない。Fig. 10 と Fig. 11 を比較すると、キリング剤としてのアンモニアと炭酸ナトリウムとの間にはシスチン分解量が同程度であれば、クロムの吸着量は殆んど差がなかった。

重クロム酸カリ溶液 ($K_2Cr_2O_7$ 2 g/l) に 1 g/l の割合で重酒石酸カリを添加した媒染溶液 (pH: 3.6) を用いた場合のクロム吸着量は Fig. 12 および Fig. 13 に示したとおりである。

Fig. 12 および Fig. 13 によると、重酒石酸カリを添加し、pH が 3.6 に低下すると、羊毛のクロム吸着量は増加するが、この増加は Fig. 10 および Fig. 11 において認められたと同様、最初の 30 分間の媒染での増加によって、30 分以降の媒染での増加割合は少なく、60 分以降では殆んどクロム吸着量の増加が認められなかった。クロムの吸着量はキリングの程度によって異なり、キリングの条件の激しいもの程吸着量は多かった。また、炭酸ナトリウム、アンモニアのいずれを用いたキリングでも、シスチンの分解量が同程度であれば、クロムの羊毛への吸着量に差異がなかった。

硫酸銅溶液 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 2 g/l) に醋酸を添加し、pH

を 3.2 に調整した銅媒染における羊毛の銅吸着量は Fig. 14 のとおりである。

Fig. 14 によると、60 分まで銅の吸着量は直線的に増加し、60 分後、吸着量の増加割合は低下するが、クロム媒染の場合に比べて、その増加割合は高い。シスチンの分解量が同程度であれば 30 分間の媒染では銅吸着量に差異がなかった。しかし、60 分後には炭酸ナトリウムでキリングを行なった羊毛の方がアンモニアによるキリング羊毛より銅吸着量が多く、180 分後にはアンモニアによるキリング羊毛 (シスチン分解量 1.39%) の銅吸着量より、シスチン分解量 0.47% の炭酸ナトリウムでキリングを行なった羊毛の銅吸着量の方が多くなっていた。

媒染剤の透入におよぼすキリングの効果を検討した際、酸無添加の重クロム酸カリ媒染において、アンモニア、炭酸ナトリウムいずれを用いたキリングでも、シスチンの分解程度が同じであればクロムの透入状況は変わらないとの結論を得た。吸着量に与えるキリングの効果もまた同じ結論に達した。また Fig. 11 のクロム吸着量の結果によると、シスチン分解量 3.65% のキリング羊毛が 30 分間の媒染で吸着するクロム量と無処理羊毛が 300 分の媒染で吸着したクロム量はほぼ同量であった。一方、透入結果によると、シスチン分解量 3.65% のキリング羊毛では 30 分の媒染でクロムは繊維内全体にわたって透入していたが、無処理羊毛では 300 分後の媒染でも、クロムはわずかに繊維内に透入しているにすぎなかった。これは無処理羊毛での媒染剤の吸着は表面への吸着が主で、繊維内には入りやすく、一方キリングを施した羊毛では媒染剤の透入は媒染溶液の濃度を低下することなく繊維内部に透入されるものと考えられる。

酸濃度が相対的に高かった銅媒染の場合、シスチン分解量が同じ程度であっても、銅の吸着量は炭酸ナトリウムによるキリング羊毛の場合、アンモニアによるキリング羊毛を上廻っていた。相対的に酸濃度の低かったクロム媒染 (酸無添加の重クロム酸カリ媒染、重酒石酸カリ 1 g を添加した重クロム酸カリ媒染) の場合には 30 分の媒染後、いずれのキリング羊毛のものでも、その媒染溶液の pH は 6 前後に上昇したが、銅媒染では最も吸着量の高かったものでも、300 分後の媒染溶液の pH は 3.7 程度であった。クロム媒染の場合、30 分の媒染後、クロム吸着量の増加割合が著しく減少したのは媒染溶液の pH の上昇によるものであり、銅媒染の場合、30 分から 60 分にかけての媒染において、銅吸着量が直線的に増加し、その後の増加割合もクロム媒染に比べて高かったが、これは媒染溶液の pH が 30 分間の媒染後も引き続き低

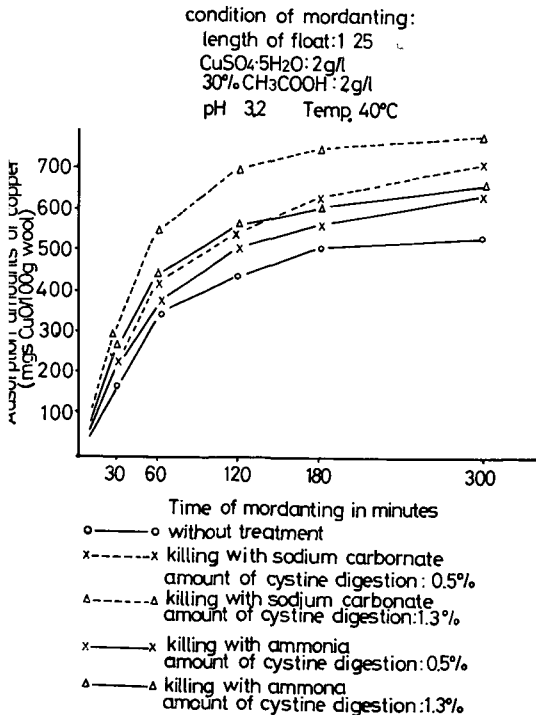


Fig. 14. Effects of killing on adsorption amounts of mordanting agents

Table 25. Effect of killing on wool color dyed with Nako brown 2 G

Condition of killing	Amount of cystine digestion (%)	Time of mordanting in minutes*														
		30			60			120			180			300		
		L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
without treatment	0	14.2	-0.9	1.9	14.6	-0.6	1.8	15.2	-0.6	2.2	15.2	-0.5	2.2	15.3	-0.2	2.2
NH ₄ OH 0.36 N, 20°C	0.5	14.4	-1.2	2.0	15.4	-0.7	1.8	15.4	-0.6	1.7	16.0	-0.1	2.5	15.9	0	2.5
Na ₂ CO ₃ 0.12 N, 20°C	0.47	14.7	-1.0	1.8	15.6	-0.8	1.9	15.8	-0.5	2.0	16.0	-0.1	2.7	15.9	-0.3	2.5
NH ₄ OH 0.72 N, 60°C	1.39	15.4	-0.4	2.2	15.5	-0.3	1.7	16.0	-0.2	2.0	16.1	-0.2	2.7	16.0	0	2.7
Na ₂ CO ₃ 0.24 N, 40°C	1.31	15.1	-0.5	2.2	15.4	-0.1	1.9	15.6	-0.8	2.2	15.9	-0.5	2.8	15.9	-0.1	2.6
Na ₂ CO ₃ 0.72 N, 60°C	3.65	15.5	-0.3	2.3	16.0	0	2.1	16.5	-0.1	2.5	16.1	-0.7	3.2	16.3	0	3.0

* Condition of mordanting: K₂Cr₂O₇ 2 g/l, KHC₄H₄O₆ 1 g/l, pH 3.6

かったためと思われる。

(2) 染色におよぼすキリング効果

酸化染料による染色

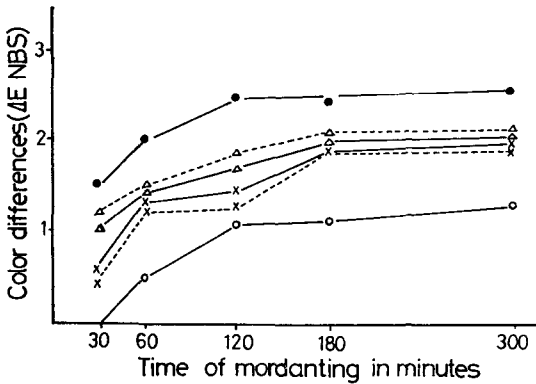
媒染時間を30分から300分間の範囲で変化させ、Nako brown 2Gを用いて60分間染色を行なって得ら

れた繊維の色に対する L, a, b の値を Table 25 に示した。

Table 25 によると、色の変化は主に明度 (L) によってもたらされていることがわかる。a および b の値は染料の色合いからも当然小さく、あまり差異がなかった。明度の変化はキリングの程度によって異なり、キリングを強く行なったもの程高く、また媒染時間が長くなるに伴って高くなった。キリングを施さず、30分間の媒染を行なった後、染色を施した繊維の L, a, b の値を基準として ΔE を計算し、媒染時間の関数として表わしたのが Fig. 15 である。

Fig. 15 によると、炭酸ナトリウム、アンモニアいずれを用いたキリングでも、シスチン分解量が同程度であれば ΔE はほとんど変化がなかった。明度 (L) の値で認められたと同様、キリング程度によって ΔE は異なり、キリングを強く行なったもの、すなわちシスチン分解量の高いもの程 ΔE は高くなった。また媒染時間の長いもの程 ΔE は高かった。しかし180分間の媒染以後の ΔE はほぼ平衡に達したと考えられ、本試験のような媒染、染色条件下での酸化染料による染色では媒染時間を180分間以上行なっても染色状態は変化がないと考える。

繊維内部の染色状態は Plate XIX に示したとおりである。これによると、キリングを施していない羊毛では繊維の中心部まで染色されず、わずかにキリングを行なったもの (シスチン分解量: 0.5%) では繊維中心部まで完全に染色されていた。媒染試験の結果によると、ここで用いた媒染条件で媒染剤は繊維中心部まで至ることが示された。したがって、ここでキリングを施さなかった繊維で繊維中心部が染色されなかったのは染料が中心にまで透入しなかったためと考えた。一方キリングをわずかに施せば、染料は繊維の中心部にまで透入し、かつ Fig.



- amount of cystine digestion 0%. (without treatment)
- ×—× killing with sodium carbonate amount of cystine digestion 0.47%
- ×- - - × killing with ammonia amount of cystine digestion 0.50%
- △—△ killing with sodium carbonate amount of cystine digestion 1.31%
- △- - - △ killing with ammonia amount of cystine digestion 1.39%
- killing with sodium carbonate amount of cystine digestion 3.65%

Fig. 15. Effect of killing on color difference (ΔE) of wool dyed with Nako brown 2 G.

15から明らかのように、シスチン分解量1.3%のキリングのものと、そのΔEはほとんど相違していないことから、これらの染色条件下でのキリングはごく弱い処理でよいものと考えられる。

Table 25の結果からはキリングを行なうと明度が高くなる。すなわち染色状態は淡くなる傾向が指摘されるが、Plate XIXの結果から考えると、キリングを施すと、染料は繊維内部全体に均一に配分されている。一方キリングを施さないものでは染料が繊維表面部のみ吸着され、繊維表面部での染料濃度はキリング繊維より高くなることが考えられ、これが無処理羊毛の明度をキリング羊毛より低く、すなわち外見上濃く染色された原因と思われる。また媒染時間が長くなるに伴って、明度が高

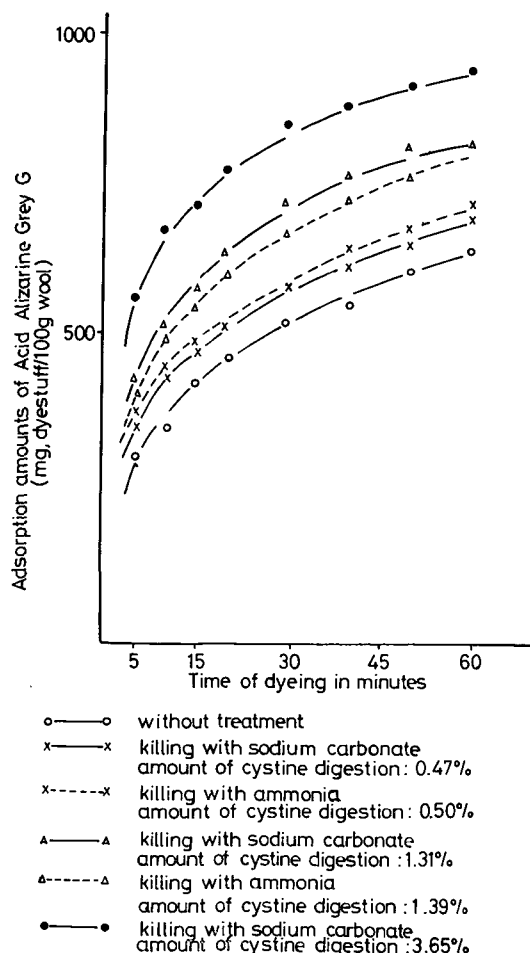


Fig. 16. Effect of killing on adsorption amounts of Acid Alizarine Grey G held by wool

なったが、媒染試験の結果から明らかのように媒染剤の吸着量は媒染時間を長くしてもそれほど増加せず、媒染時間の延長は媒染剤の繊維内部への均一な拡散につながると考えられ、繊維表面での媒染剤の濃度は媒染時間が長くなるに伴って幾分低下することも考えられ、このことが繊維表面での明度を高めたものと思われる。

酸性染料による染色

Acid Alizarine Grey Gを用い、60分間染色を行なった際の繊維による染料の吸着量の経時的变化は Fig. 16のとおりである。

これによると、アンモニア、炭酸ナトリウムいずれを用いたキリングでも、シスチン分解量が同程度であれば染料の吸着量にはほとんど相違がなく、キリングを強く行なったもの、すなわちシスチン分解量の高いもの程、吸着量は多かった。

染色浴に緩染剤としての硫酸ナトリウムを加えなかった時の羊毛による染料吸着量の経時的变化は Fig. 17のとおりである。

これによると、炭酸ナトリウムでキリングを施した方

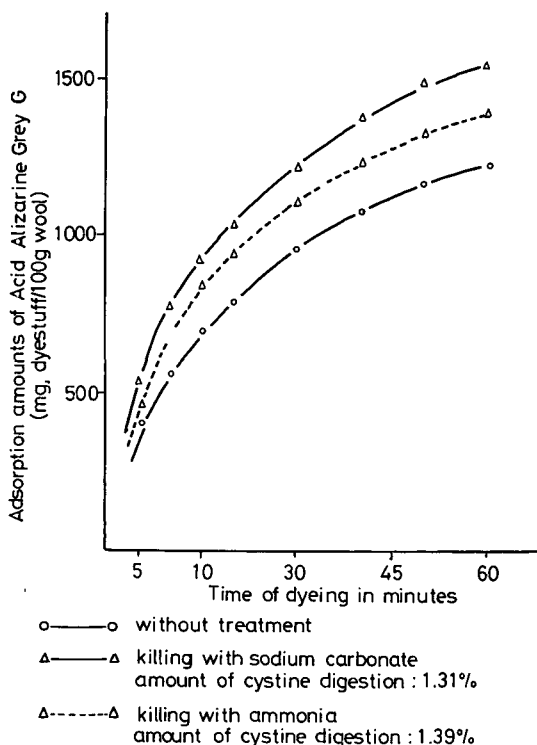


Fig. 17. Effect of differences of killing agents on adsorption amounts of Acid Alizarine Grey G held by wool

Table 26. Effect of killing on wool color dyed with Acid Alizarine Grey G

Condition of killing	Amount of cystine digestion (%)	Chromaticity			Color difference (ΔE)
		L	a	b	
without treatment	0	33.4	-1.4	-4.8	0
NH ₄ OH 0.36 N, 20°C	0.50	31.5	-1.1	-5.6	2.0
Na ₂ CO ₃ 0.12 N, 20°C	0.47	31.7	-1.1	-4.8	1.8
NH ₄ OH 0.72 N, 60°C	1.39	29.6	-1.5	-4.6	3.8
Na ₂ CO ₃ 0.24 N, 40°C	1.31	30.1	-1.5	-4.2	3.4
Na ₂ CO ₃ 0.72 N, 60°C	3.65	26.9	-1.8	-3.5	6.6

がアンモニアによるキリング繊維より染料吸着量は多かった。同じ染浴を用いた染色において、染浴の染色前後における pH 変化は炭酸ナトリウムキリング繊維では 2.67~3.45, アンモニアによるものでは 2.67~3.30 とその pH に相違があった。すなわちシスチン分解量が同一レベルであっても、その酸吸着能に差異がある。この酸吸着能の差異が染料の吸着量に影響したものと考えられる。硫酸ナトリウムのような緩染剤を加えることにより、酸吸着能と染料吸着量との関係が緩和され、Fig. 16 で認められたように、炭酸ナトリウムとアンモニアによるキリング剤の差異が染料吸着量に影響しなかったものと考えられる。

繊維内への染料の透入は Plate XX, XXI に示したとおりである。

これによると、Acid Alizarine Grey G の繊維内への透入は極めて困難であり、無処理羊毛では 60 分間の染色後も染料は繊維内へ全く透入していなかった。透入はキリングによって促進されたが、キリングを強く行なったもの、すなわちシスチン分解量 3.65% のものでも、染料は繊維の中心部にまで透入しなかった。

染色後の繊維の色の状態は Table 26 に示したとおりである。

これによると、吸着量が多く、濃く染まっていると考えられるもの、すなわちキリングを強く行なったもの程、明度が低かった。染色された繊維の色合いからも、 a および b の値は小さく、色調は明度によって影響を受けていた。無処理羊毛の L , a , b の値を基準にして算出した ΔE の値によると、明度の値の変化に応じて、その ΔE は高くなった。またアンモニアと炭酸ナトリウムによるキリングの相違は色差 ΔE に影響しなかった。

反応性染料による染色

Remazol Red B を用い、90 分間染色を行なった際の繊維による染料吸着量の経時的变化は Fig. 18 のとおり

である。Fig. 18 では炭酸ナトリウムでキリングを施した繊維の場合についてのみ示したが、シスチン分解量が同程度の時、アンモニアでキリングを施した繊維の場合も炭酸ナトリウムの場合とほとんど同じであったのでここに示さなかった。

Fig. 18 によると、最初 20 分間の染色での吸着量は少なく、シスチン分解量 3.65% の、強くキリングを行なったもの以外での染料吸着量の相違はごくわずかであった。20 分後、85% 蟻酸を 0.13 ml/l の割合で加え、pH を 5.7 か

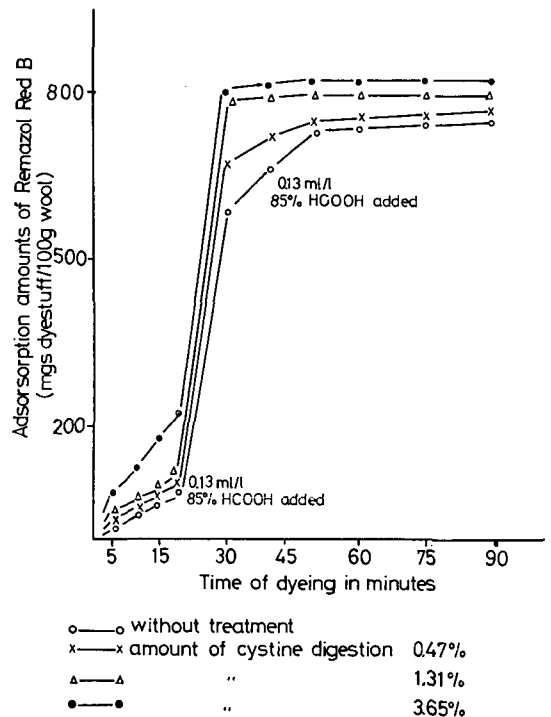


Fig. 18. Effect of killing on adsorption amounts of Remazol Red B held by wool

Table 27. Effect of killing on wool color dyed with Remazol Red B

Condition of killing	Amount of cystine digestion (%)	Chromaticity			Saturation ($\sqrt{a^2+b^2}$)	Color difference (ΔE)
		L	a	b		
without treatment	0	42.2	43.7	15.5	46.4	0
Na ₂ CO ₃ 0.12 N, 20°C	0.47	40.1	43.1	16.0	46.0	2.24
NH ₄ OH 0.36 N, 20°C	0.50	39.9	44.2	16.0	47.0	2.43
Na ₂ CO ₃ 0.24 N, 40°C	1.31	40.1	45.7	16.0	48.4	2.94
NH ₄ OH 0.72 N, 60°C	1.39	40.2	44.1	16.7	47.2	2.72
Na ₂ CO ₃ 0.72 N, 60°C	3.65	37.7	45.4	16.0	48.1	4.84

ら 3.2 に低下せしめると吸着量は急激に増加し、シスチン分解量 3.65% と 1.3% のものでは 30 分間の染色ではほぼ平衡に達した。染色開始 40 分後に 85% 蟻酸を 0.13 ml/l の割合で再度添加したが、シスチン分解量の高いもの (シスチン分解量: 3.65%, 1.3%) ではそれによって吸着量の増加は認められなかった。シスチン分解量 0.5% のキリングをごく弱く行なった繊維と無処理繊維では 40 分後も吸着量は増加し、50 分まではかなり増加したが、その後の増加割合は極めて少なかった。90 分間の染色を終了した時点での吸着量はキリングの程度によって異なり、キリングを強く行なったもの程多かったが、無処理繊維と比べてもそれ程大きく相違していなかった。90 分間の染色終了後の染料の繊維内への透入状態は Plate XXII に示したとおりである。これによると、染料は繊維内に比較的容易に透入したが、無処理繊維では繊維中心部まで染色されなかった。一方極く弱くキリングを施したものは繊維中心部まで完全に染色されていた。

染色後の繊維の色の状態は Table 27 に示したとおりである。

Table 27 によると、キリングを強く行なったもの程、明度が低い値を示した。赤く染色されている関係上、赤い色に対応する a の値が高く、キリングの度合いに応じて a の値が高くなる傾向が認められたが、無処理繊維に比べて、その相違は顕著でなかった。また a および b の値から算出した彩度、すなわち、 $\sqrt{a^2+b^2}$ の値もキリングによって幾分高くなる傾向が認められた。 ΔE の値もまたキリングの程度によって高くなった。色差、明度、彩度などの値はキリング剤の種類によって相違しなかった。また吸着量に相違のなかったことから、Remazol Red B による染色ではキリングに際して、炭酸ナトリウム、アンモニアのいずれを用いても、染色状態は変化がないものと考えられる。染料の繊維内への透入は比較的容易であり、この点から考えれば、キリングの程度はご

く弱く行なえば良いと考えられるが、求める色合い、染色時間などを考慮に入れて、適確なキリング条件の設定が必要である。

取り扱ったサンプル数は多くなかった (シスチン分解量 0.5, 1.3 3.65% の 3 点) が本章における実験結果から、炭酸ナトリウムおよびアンモニアのいずれでキリングを行なっても、媒染および染色に対するキリングの効果はシスチン分解量をもって、その指標となし得るものと考ええる。なお、酸性染料による染色で、緩染剤を加えなかった場合、炭酸ナトリウムによるキリング繊維の方がアンモニアキリング繊維より染料の吸着量が多かったが、通常の染色においては緩染剤を添加して行なうので、シスチン分解量をキリングに際しての指標としても問題はないものとする。

4. 要 約

アンモニアおよび炭酸ナトリウムでキリングを施した羊毛を用い、媒染、染色に対するキリングの効果は媒染剤や染料の羊毛繊維内への透入、および吸着量などから検討し、さらに染色後の繊維表面の色におよぼすキリングの効果についても検討した。得られた結果の概要はつぎのとおりである。

(1) 酸無添加のクロム媒染において、クロムの透入はキリングの程度によって異なった。無処理のものでは 300 分後、シスチン分解量 0.5% 程度のもものでは 120 分後、シスチン分解量 1.3% 程度のもものでは 60 分後に、それぞれクロムの繊維内への透入が始まるが、シスチン分解量 3.65% のものでは 30 分後すでに完全なクロムの透入が認められた。酸を添加した媒染の場合、媒染剤は透入し易くなり、無処理繊維でも、30 分の媒染で媒染剤は繊維内に透入した。

(2) 媒染剤の吸着量はキリングの程度によって異なり、条件の激しいもの (シスチン分解量の多いもの) 程多

かった。重石石炭酸カリを添加した場合および酸無添加のクロム媒染において、シスチン分解量が同程度であれば、キリング剤（アンモニア、炭酸ナトリウム）による吸着量の差異はほとんど認められなかった。相対的に酸濃度の高かった銅媒染では吸着量が著しく多く、炭酸ナトリウムによるキリング羊毛の方がアンモニアによるキリング羊毛の銅吸着量より多かった。

(3) 酸性染料、反応性染料による染色では、シスチン分解量が同程度であれば、染料の吸着量におよぼすキリング剤の種類による相違は認められなかった。

(4) 酸性染料の繊維内への透入は困難で、キリングを施さない繊維では全く繊維内へ透入しなかった。しかしキリングを行なった繊維の場合、シスチン分解量に応じて染料の透入は促進された。酸化染料、反応性染料による染色では酸性染料に比べて、染料の透入は容易であったが、キリングを行なわないものでは繊維の中心まで透入しなかった。一方キリングを施した場合、染料は繊維の中心まで透入した。

(5) 繊維表面の色はキリング剤の種類による相違を認めなかった。酸化染料による染色ではシスチン分解量の多いもの程、また媒染時間の長いもの程、明度が高かった。酸性染料で染色した場合、明度はシスチン分解量に応じて低くなった。反応性染料による場合、シスチン分解量に応じて、明度は低くなり、彩度は高くなった。

以上のような結果から、アンモニア、炭酸ナトリウムのいずれでキリングを行なっても、媒染および染色に対するキリングの効果はシスチン分解量をもって、その指標となし得るものと考えられる。

総 括

羊毛のシスチン含量はケラチン繊維の形態学的部位によって異なり、繊維の外表面を構成するクチクルでは皮質部よりシスチン含量が多い。とくにエキソクチクルでは5アミノ酸残基当り1個のシスチンを含み、その組織構造は緻密で膨潤しにくく、染料の繊維内への拡散透入を困難にしている。他方ジサルファイド結合を分解すると、ケラチンの膨潤が起り、染着性は高まると言われる。ジサルファイド結合に対する主な反応試薬は酸化剤、還元剤、アルカリである。

酸化剤、還元剤と羊毛との反応ではジサルファイド結合の切断が生じ、羊毛中のクロスリンク数は減少し、それと共に繊維の湿膨力は減少する。一方、アルカリによる処理はジサルファイド結合の切断が行なわれる一方で、新たにランチオン、リジノアラニンなどのクロス

リンクを形成し、羊毛中のクロスリンク数は一概に減少するとは言えない。

羊毛のアルカリ処理に関する研究はジサルファイド結合との反応を中心に、主に化学的な面から追求されてきたが、機械的性質や形態学的構造の観点からの検討はほとんどない。また、アルカリ処理と染着性との関係を量論的立場から取り扱ったものはほとんどないと言える。そこで、著者は羊毛繊維に対するアルカリの作用を物理的、化学的、形態学的立場から総合的に検討し、さらに毛皮染色に対するアルカリ前処理の効果を量論的立場から検討するために本研究を行なった。

第1章から第3章では羊毛に対するアルカリの作用を基礎的立場から検討した。すなわち、アンモニア、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの3種類のアルカリを用い、アルカリの種類による羊毛に対する作用機序の相違を単繊維の機械的性質、アミノ酸組成、形態学的構造の面から考察した。第4章においてはアルカリ処理によって損われる毛の光沢、感触などのアイローニングによる改善について検討した。第5章においてはアルカリキリングの染色に対する効果を量論的立場から論じた。得られた知見をまとめるとつぎのとおりである。

(1) アンモニア処理単繊維の20°Cの水中における応力—ひずみ挙動はフック、降伏、降伏後の各領域において、無処理繊維に対して平行により低い応力に移動し、また応力緩和挙動は無処理繊維のそれとほぼ同じであった。一方、温度を高めて測定すると、降伏領域終点および切断点でのひずみ量の減少が認められた。上記のことからアンモニア処理は繊維のマトリックスにジサルファイド結合に代わって、ランチオン、リジノアラニンなどのクロスリンクが形成さるが、その量は比較的少なく、アンモニアによる処理は繊維の構造をあまり変化させないものと考えた。以上のような機械的性質からの推察はアミノ酸分析の結果および形態学的構造の観察から確認することができた。すなわち、アミノ酸分析の結果はシスチンのランチオンへの転換及びリジノアラニンの形成以外目立った組成上の変化を示さなかった。また、シスチンの減少分がすべてランチオンの形成に結びつかず、またリジノアラニンの形成量は極めてわずかであった。そのためシスチンを含めた全クロスリンク量はもとの羊毛より少なかった。形態学的構造の観察によると、アンモニア処理は皮質の細胞膜複合体に作用するが、繊維のかたさに寄与していると考えられる δ 層の分解流失は認められなかった。またスケール構造の変化は他のアルカリで処理したもの比べ、その損傷程度は極

めて軽微なものであった

(2) 炭酸ナトリウム処理単繊維の応力-ひずみ曲線では、降伏後領域に特徴が認められた。無処理繊維の降伏後勾配より高く、その傾向は測定時の温度を高めるとより一層顕著となった。一方アミノ酸組成から、シスチンの減少分は総てランチオンに転換され、またリジノアラニンの形成量も多く、シスチンを含む全クロスリンク量は無処理羊毛より多かった。以上の結果から、炭酸ナトリウム処理羊毛の機械的性質の特徴はマトリックスで形成されるランチオン、リジノアラニンなどの安定なクロスリンクがジサルファイド結合の交換反応を低下したためであると考えた。また、繊維の形態学的構造の変化はアンモニア処理羊毛の場合と良く似た傾向を示していたが、スケール構造についてはアンモニア処理羊毛に比べ、その損傷程度は大きく、表面に凹凸が出現し、平滑性を欠いていた。この凹凸の出現が炭酸ナトリウム処理繊維の光沢の低下や、感触の不快感と関るものと考えた。

(3) 水酸化ナトリウム処理単繊維の応力-ひずみ曲線ではフックの領域に特徴が認められた。フック領域終点および降伏領域終点での応力は、測定時の温度を高めても無処理繊維のそれよりも有意に低く、降伏領域終点までの応力は主にマイクロフィブリルに依存していることから、水酸化ナトリウムはマイクロフィブリルに作用するものと考えた。切断点の応力は温度を高めて測定すると、無処理のものとの差を少なくする傾向が認められ、また降伏後勾配は測定時の温度上昇によって有意性を失なった。一方、アミノ酸分析から、シスチンの減少に伴うランチオンの形成や、リジノアラニンの形成は炭酸ナトリウムで認められた傾向とほぼ同様であった。そのため、上記の応力-ひずみ挙動の温度による変化はマトリックスにおけるジサルファイドの交換反応が、新たに形成された安定なクロスリンクによって低下したためであると考えた。しかしながら、炭酸ナトリウムとはほぼ同程度のクロスリンク数を示す一方で、繊維の応力は著しく低下していた。その原因として、アミノ酸分析結果から推察された high-glycine-tyrosine 蛋白質の流失を考えた。形態学的観察によると、水酸化ナトリウム処理羊毛では皮質の細胞膜複合体、スケール間の細胞膜複合体とも変性し、処理条件が進行すると、繊維のかたさに寄与すると考えられるセメント物質である δ 層の消失が認められた。すなわち、水酸化ナトリウム処理繊維における応力の低下はマイクロフィブリルの変性とセメント物質の分解によって生じたと考えられた。ジサルファイドの減

少による応力の低下は別の新たなクロスリンクを導入することで、部分的修復の可能であることが還元繊維などで知られているが、水酸化ナトリウム処理繊維における応力の低下は羊毛繊維の基本的構造変化に由来しており、その改善は困難であると思われる。

以上のような第3章までの結果に基づき、第4章、第5章におけるアイロニングによるアルカリ処理羊毛の改善および媒染、染色に対するキリングの効果を論ずるに当っては炭酸ナトリウムとアンモニア処理羊毛について検討を進めた。

(4) pH 4 前後において、ホルムアルデヒドは羊毛中のチロシンとモル比で1:1の割合で結合し、チロシンと結合したホルムアルデヒドは0.3Mの磷酸による蒸溜ですべて回収された。ホルムアルデヒドと羊毛との反応において、メタノールを添加すると羊毛に結合するホルムアルデヒド量は減少する。一方、アイロニングにおいてはメタノールを加えたホルムアルデヒド溶液をアイロン水として用いた場合でも、ホルムアルデヒド水溶液の場合とチロシンの修飾割合は変化せず、チロシン修飾割合から、アイロニングで結合するホルムアルデヒド量は1gの羊毛当り7.5~7.8mgと推定された。

(5) アイロニングにおいて、アイロンの熱による影響はセリン、シスチンに影響し、一方未知ピークの出現が認められた。この傾向はアイロン水を用いなかった場合に最も大きく、メタノールを添加したアイロン水を用いた場合、熱による損傷が最も小さかった。この関係は走査型電子顕微鏡によって観察したスケール構造の損傷程度と良く対応していた。

(6) アルカリによる前処理がアイロニングによる熱損傷を大きくする傾向は認められなかった。また炭酸ナトリウムで処理した羊毛ではチロシン含量が幾分少なくなるが、アイロニングの段階で総てのチロシンがホルムアルデヒドで修飾されるため、羊毛1g当りの結合ホルムアルデヒド量は無処理羊毛の場合のそれとほぼ同じであり、ホルムアルデヒドによるセット効果は処理によるチロシン減少量の影響をほとんど受けないものと考えた。スケール構造の観察から、アルカリ処理によって生じたスケール表面の凹凸はアイロニングによってほぼ完全に改善された。

(7) 酸無添加のクロム媒染において、クロムの透入はキリングの程度によって異なった。無処理のものでは300分後、シスチン分解量0.5%程度のものでは120分後、シスチン分解量1.3%程度のものでは60分後にそれぞれクロムの繊維内への透入が始まるが、シスチン分解

量3.65%のものでは30分後すでに完全なクロムの透入が認められた。酸を添加した媒染の場合、媒染剤は透入し易くなり、無処理繊維でも、30分の媒染で媒染剤は繊維内に透入した。

(8) 媒染剤の吸着量はキリングの程度によって異なり、条件の激しいもの(シスチン分解量の高いもの)程多かった。重酒石酸カリを添加した場合および酸無添加のクロム媒染において、シスチン分解量が同程度であれば、キリング剤(アンモニア、炭酸ナトリウム)による吸着量の差異はほとんど認められなかった。相対的に酸濃度の高かった銅媒染では吸着量が著しく多く、炭酸ナトリウムによるキリング羊毛の方がアンモニアによるキリング羊毛の銅吸着量より多かった。

(9) 酸性染料、反応性染料による染色ではシスチン分解量が同程度であれば、染料の吸着量におよぼすキリング剤の種類による相違は認められなかった。

(10) 酸性染料の繊維内への透入は困難で、キリングを施さない繊維では全く繊維内へ透入しなかった。しかしキリングを行なった繊維の場合、シスチン分解量に応じて染料の透入は促進された。酸化染料、反応性染料による染色では酸性染料に比べて、染料の透入は容易であったが、キリングを行なわないものでは繊維の中心まで透入しなかった。一方キリングを施した場合、染料は繊維の中心まで透入した。

(11) 繊維表面の色はキリング剤の種類による相違を認めなかった。酸化染料による染色ではシスチン分解量の多いもの程、また媒染時間の長いもの程、明度が高かった。酸性染料で染色した場合、明度はシスチン分解量に応じて低くなった。反応性染料による場合、シスチン分解量に応じて、明度は低くなり、彩度は高くなった。

以上のような結果から、アンモニア、炭酸ナトリウムのいずれでキリングを行なっても、媒染および染色に対するキリングの効果はシスチン分解量をもって、その指標となし得るものと考ええる。

引用文献

- BRADBURY, J. H.: The structure and chemistry of keratin fibers, *Adv. Pro. Chem.*, **27**: 111-211. 1973
- BRADBURY, J. H. and LEY, K. F.: The chemical composition of wool. XI. Separation and analysis of exocuticle and endocuticle, *Aust. J. Biol. Sci.*, **25**: 1235-1247. 1972
- STOVES, J. L.: Principles of fur Dyeing, *J. Soc. Dy. Col.*, **92**: 213-226. 1976
- 先本勇吉: 毛皮のドレッシングと貴化, 皮革技術, **14**, No. 2: 1-17. 1973
- 日本学術振興会染色加工第120委員会: 染色加工講座(2), P. 200. 共立出版 1964
- ALEXANDER, P., FOX, M. and HUDSON, R. F.: The reaction of oxidizing agents with wool. 5. The oxidation products of the disulfide bond and the formation of a sulphonamide in the peptide chain, *Biochem. J.*, **49**: 129-138. 1951
- MOORE, S.: On the determination of cystine as cysteic acid, *J. Biol. Chem.*, **238**: 235-237. 1963
- ELSWORTH, F. F. and PHILIPS, H.: The action of sulphites on the cystine disulfide linkages in wool. I. The influence of pH value on the reaction, *J. Biol. Chem.*, **138**: 141-149. 1941
- CREWETHER, W. G.: The stress-stain characteristics of animal fibers after reduction and alkylation, *Text. Res. J.*, **35**: 867-877. 1965
- WEIGMAN, H. D., REBENFELD, L. and DANCIZER, C.: A transition temperature in wool fibers under stress in relation to structure, *Text. Res. J.*, **35**: 604-611. 1965
- HORN, M. J., JONES, D. B. and RINGEL, S. J.: Isolation of a new sulfur-containing amino acid (lanthionine) from sodium carbonate-treated wool, *J. Biol. Chem.*, **138**: 141-149. 1941
- PATCHORNIK, A. and SOKOLOVSKY, M.: Chemical interactions between lysine and dehydroalanine in modified bovine pancreatic ribonuclease, *J. Amer. Chem.*, **86**: 1860-1861. 1964
- BOHAK, Z.: N^ε-(DL-2-amino-2-carboxyethyl)-L-lysine, a new amino acid formed on alkaline treatment of proteins, *J. Biol. Chem.*, **239**: 2778-2887. 1964
- ZIEGLER, K.: New Crosslinks in alkali-treated wool, *J. Biol. Chem.*, **239**: 2713-2714. 1964.
- MIRO, P. and GARCIA-DOMIGUEZ, J. J.: Action of nucleophilic reagents on wool. II. Action of sodium sulphite at pH 8.6, *J. Soc. Dy. Col.*, **84**: 310-313. 1968
- MIRO, P. and GARCIA-DOMINGUEZ, J. J.: Action of nucleophilic reagents on wool, *J. Soc. Dy. Col.*, **83**: 91-95. 1967.
- CORFIELD, M. C. and WOOD, C.: The formation of lysinoalanine during the treatment of wool with alkali, *Biochem. J.*, **103**: 15 C-16 C. 1967
- MELLET, P.: The influence of alkali treatment

- on native and denatured proteins, *Text. Res. J.*, **38**: 977-983. 1968
19. ASQUITH, R. S., MIRO, P. and GARCIA-DOMINGUEZ, J. J.: The solubility test on wool as related with the lanthionine and lysinoalanine content, *Text. Res. J.*, **38**: 1057-1061. 1968
 20. FEAIRHELLER, S. H., TAYLOR, M. M., FILACHINONE, E. M. and WINDUS, W.: New amino acids formed in hair during unhairing, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.*, **67**: 89-110. 1972
 21. AL-HARIRI, D. K., RATTEE, I. D. and SELTZER, I.: Improvements in the dyeing of wool at low temperatures by the use of amine or ammonia pretreatments, *J. Soc. Dy. Col.*, **94**: 149-156. 1978
 22. GOWRI, C. and THOMAS JOSEPH, K.: The formation of lysinoalanine on treatment of collagen with alkali, *Leather Sci.*, **17**: 177-182. 1970
 23. BOWES, J. H. and TAYLOR, J. E.: Effect of dry heat on collagen and leather, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.*, **66**: 96-117. 1971
 24. VENKATASUBRAMAWIAN, K., GOWRI, C. and THOMAS JOSEPH, K.: Lysinoalanine in heated collagen, *Leather Sci.*, **19**: 248-249. 1972
 25. ASQUITH, R. S., HANNA, H. D. and OTTERBURN, M. S.: Cystine, amine reactions and their influences on the dyeing and cold setting of wool, *J. Soc. Dy. Col.*, **91**: 143-148. 1975
 26. GARCIA-DOMINGUEZ, J. J., MIRO, P. and FUENTES, A. A.: Reaction of wool with alkalines possible technique for producing differential-dyeing wool, *J. Soc. Dy. Col.*, **90**: 105-109. 1974
 27. BANGARUSWAMY, S.: Dressing of shearings from indian wool sheep skins: Suggestion for the development of indian fur industry, *Leather Sci.*, **16**: 89-92. 1969
 28. BANGARUSWAMY, S.: Processing of rabbit skins, *Leather Sci.*, **18**: 121-124. 1971
 29. BANGARUSWAMY, S.: Dressing and dyeing of wool sheep skins, *Leather Sci.*, **18**: 161-163. 1971
 30. KEDLAYA, K. T. and RANGANATHAN, T. S.: Dyeing of furskins with chrome mordant dyes, *Leather Sci.*, **21**: 275-277. 1974
 31. SANDHU, J. S., JAGJIT SINGH and GHOSH, S. P.: Fur dressing and dyeing of rabbit skins, *Leather Sci.*, **23**: 441-443. 1976
 32. 先本勇吉・近藤敬治： ビーバーラムの製造試験，日畜会報，**40**: 463-469. 1969
 33. 先本勇吉・近藤敬治： ビーバーラムの製造試験 II. 製造工程における食塩と鞣質の消長について，北大農邦文紀要，**18**: 91-97. 1972
 34. ALEXANDER, P. and HUDSON, R. F.: Wool, its chemistry and physics, 2ed., p. 63. Chapman and Hall Ltd., London, 1963
 35. SPEAKMAN, J. B.: Plasticity of wool, *Proc. Roy. Soc.*, **103 B**: 377-396. 1928
 36. SKERTCHLY, A. R. B.: A unified structural theory for wool keratin, *Nature*, **202**: 161-164. 1968
 37. SKERTCHLY, A. R. B.: Structural rheological phases in wool keratin, *J. Text. Inst.*, **55**: T 154-T 161. 1964
 38. SKERTCHLY, A. R. B.: A unified hypothesis for the physical structure and deformation behaviour of wool keratin, *J. Text. Inst.*, **55**: T 324-T 332. 1964
 39. FEUGHELMAN, M., HALY, A. R. and MASON, P.: Contraction of keratin fibers in aqueous lithium bromide, *Nature*, **196**: 957-958. 1962
 40. FEUGHELMAN, M.: The mechanical properties of permanently set and cystine reduced wool fibers at various relative humidities and the structure of wool, *Text. Res. J.*, **33**: 1013-1022. 1963
 41. FEUGHELMAN, M. and MITCHELL, T. W.: Stress-relaxation and permanent set in keratin fibers, *Text. Res. J.*, **29**: 404-409. 1959
 42. CREWETHER, W. G.: The effects of disaggregating agents on the stress-strain relationship for wool fibers, *Text. Res. J.*, **42**: 77-85. 1972
 43. WEIGMAN, H. D. and REBENFELD, L.: The supercontraction in 9 M LiCl at 94°C of chemically modified wool fibers, *Text. Res. J.*, **33**: 985-992. 1963
 44. HOUFF, H., WILLS, C. J. and BEAUMONT, R. H.: Chemical damage in wool. II. Effects of alkaline solutions, *Text. Res. J.*, **27**: 196-199. 1957
 45. GARCIA-DOMINGUEZ, J. J., MIRO, P., REIG, F. and ANGUERA, S.: The formation of β -aminoalanino-alanine in alkaline-treated wool, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 269-271. 1971
 46. SATLOW, G.: An analysis of stress-strain curves of soda treated wool fiber, *Text. Res. J.*, **29**: 841-843. 1959

47. MASON, P.: Thermal transitions in keratin. I. Thermal expansion and structural transitions in alpha-keratin, *Text. Res. J.*, **34**: 913-917. 1964
48. MASON, P.: Thermal transitions in keratin. III. Stress and temperature effects in relation to the alpha-beta transition, *Text. Res. J.*, **35**: 483-490. 1965
49. MASON, P.: Thermal transitions in keratin. IV. Experiments in lateral compression, *Text. Res. J.*, **35**: 736-742. 1965
50. FEUGHELMAN, M., HALY, A. R. and RIGBY, B. J.: A second order transition temperature in wool fibers in the post-yield region, *Text. Res. J.*, **29**: 311-313. 1959
51. MERCK AG., E.: Chemisch-technisch Untersuchungsmethoden für die Textilindustrie, 2 Aufl., p. 462, Darmstadt.
52. 宮坂和雄: 繊維工業試験法 (下), p. 446. コロナ社 1962
53. 日本化学会: 実験化学講座 (23), p. 152. 丸善 1952
54. ZAHN, H., GERTHSEN, T. and MEICHELBECK, H.: Eine einfache Methode zur Analyse des Thiolgruppengehaltes von Wolle und Einige Anwendungen, *Melliand Textilber.*, **43**: 1179-1182. 1962
55. CREWTER, W. G. and DOWLING, L. M.: Effects of chemical modifications on the physical properties of wool, a model of the wool fiber, *J. Text. Inst.*, **51**: 775-791. 1960
56. WEIGMAN, H. D., REBENFELD, L. and DAN-SIZER, C.: Kinetics and temperature dependence of the chemical stress relaxation of wool fibers, *Text. Res. J.*, **36**: 535-542. 1966
57. COLLINS, J. D. and CHAIKIN, M.: The stress-strain behavior of dimensionally and structurally non-uniform wool fibers in water, *Text. Res. J.*, **35**: 777-787. 1965
58. FEUGHELMAN, M.: The relationship between structure and the mechanical properties of keratin fibers, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 757-774. 1971
59. 先本勇吉・近藤敬治: ビーバーラムの製造試験 IV. 繊維の物理的性質と媒染におよぼすキリングの影響, *皮革化学*, **19**: 13-20. 1973
60. SAKAMOTO, M., KAJIMA, K., TESHIROGI, T. and TONAMI, H.: Determination of lanthionine and lysinoalanine as N-trifluoroacetyl n-butyl esters by gas-liquid chromatography, *Text. Res. J.*, **45**: 145-154. 1975
61. MOORE, S., SPECKMAN, D. H. and STEIN, W. H.: Chromatography of amino acid on sulfonated polystyrene resins, *Anal. Chem.*, **30**: 1185-1190. 1958
62. OKUDA, T. und ZAHN, H.: Synthese von N-[2-amino-2-carboxyäthyl]-L-lysin, einer neuen Aminosäure aus alkalibehandelte Wolle, *Chem. Ber.*, **98**: 1164-1167. 1965
63. NEUBERGER, A. and SANGER, F.: The availability of the acetyl derivatives of lysine for growth, *Biochem. J.*, **37**: 515-518. 1943
64. HELLMANN, H., TEICHMANN, K. und LINGENS, F.: α -Acylamino-acrylester aus Acylaminomalonestern, *Chem. Ber.*, **91**: 2427-2431. 1958
65. HARRAP, B. S. and GILLESPIE, J. M.: A further study on the extraction of reduced proteins from wool, *Aust. J. Biol. Sci.*, **16**: 542-556. 1963
66. THOMPSON, E. O. P. and O'DONELL, I. J.: Studies on reduced wool. V. A comparison of the two major components, *Aust. J. Biol. Sci.*, **18**: 1207-1225. 1965
67. O'DONELL, I. J. and THOMPSON, E. O. P.: Studies on reduced wool. VI. Comparison of peptides containing S-carboxymethylcysteinyl residues in different protein fractions, *Aust. J. Biol. Sci.*, **18**: 1227-1234. 1965
68. ROGERS, G. E.: Electron microscopy of wool, *J. Ultrastruc. Res.*, **2**: 309-330. 1959
69. ALEXANDER, P. and HUDSON, R. F.: Wool, its chemistry and physics, 2 ed., p. 390. Chapman and Hall Ltd., London, 1963
70. ANDERSON, C. A., GOLDSMITH, M. T., KATZ, H. T. and WOOD, G. F.: The roles of chlorine treatment and resin application in the CSIRO chlorine/resin shrinkproofing process, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 715-726. 1971
71. LIPSON, M., MORGAN, I. M. and HOSKINSON, R. M.: Experiments on the use of wool in cigarette filters, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 681-690. 1971
72. HORIO, M., NISHIJIMA, Y. and FUJIMOTO, T.: Riboflavin-sensitized photopolymerization of acrylamide in the presence of wool, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 513-521. 1971
73. GORSBERG, P. and RHEE, J. W.: The effect of chemical and mechanical finishing treatments on the bending properties of woollen and worsted fabrics, *Proc. Int. Wool Text. Res.*

- Conf.: 1303-1316. 1971
74. KONDO, T., TAGAWA, T. and HORIO, M.: Structure and properties of mohair in comparison with wool, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 879-886. 1971
75. BRADBURY, J. H. and PETERS, D. E.: Method for the complete removal of cuticle from wool fibers, *Text. Res. J.*, **42**: 248-250. 1972
76. WOLFRAM, L. J.: Topography of some cuticle cells, *Text. Res. J.*, **42**: 252-254. 1972
77. SWIFT, J. A.: Histological examination of keratin fibers by scanning electron microscopy, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 185-192. 1971
78. KULKARNI, V. G., ROBSON, R. M. and ROBSON, A.: Studies on the orthocortex and paracortex of merino wool, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 127-146. 1971
79. CHAPMAN, R. E. and GEMMELL, R. T.: Stage in the formation and keratinization of the cortex of the wool fiber, *J. Ultrastruc. Res.*, **36**: 342-354. 1971
80. GEMMELL, R. T. and CHAPMAN, R. E.: Formation and breakdown of the inner root sheath and features of the pilary canal epithelium in the wool follicle, *J. Ultrastruc. Res.*, **36**: 355-366. 1971
81. WEIGMAN, H. D. and DANSIZER, C. J.: Effects of cross-links on the mechanical properties of keratin fibers, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf.*: 795-807. 1971
82. ALEXANDER, P., CARTER, D. and JONHSON, K. J.: Formation by formaldehyde of a cross-link between lysine and tyrosine residues in wool, *Biochem. J.*, **48**: 435-441. 1951
83. MIDDLEBROOK, W. R.: The irreversible combination of formaldehyde with proteins, *Biochem. J.*, **44**: 17-23. 1949
84. 上野景平: キレート滴定法, p. 253. 南江堂, 1964
85. BAKER, J. R.: The histochemical recognition of lipine, *Quart. J. Micr. Sci. N. S.*, **87**: 441-470. 1945
86. 有機合成化学協会: 染料便覧, p. 900. 丸善, 1970

Résumé

The cystine content of wool is higher in the cuticle which forms the outside of wool fiber than in the cortex. Particularly in the exocuticle, there is about one cystine per five amino acid residues. The exocuticle has a very compact structure and

is hardly swollen, thus rendering the penetration of dyestuff difficult. Breakage of disulfide bonds results in the swelling of the keratin which in turn makes the wool easily stainable. Disulfide bond breakers are oxidative agents, reducing agents and alkali.

The oxidation and reduction of wool cleave disulfide bonds of keratines, and result in the decrease of the number of the crosslinks. Consequently, the stress of the wool fiber in wetting is reduced. The treatment of wool with alkali also hydrolyzes disulfide bonds in keratines, but lanthionine and lysinoalanine are formed to give alkali-stable crosslink. Therefore, it is expected that the number of crosslinks in the wool treated with alkali is different from that of the oxidized wool or the reduced wool.

Effects of alkali on wool have so far been studied with special referance to their effects on disulfide bonds, but it has not been discussed from the view-points of mechanical properties and morphological structure. The relationships between the alkali-treatment and stainability has not been discussed quantitatively. In the view of the above, the present author studied in this report effects of alkali not only on disulfide bonds, but on the physical, chemical, morphological and tinctorial properties of wool.

From Chapters 1 to 3, the effects of alkali on wool were discussed in fundamental aspects; the effects of three kinds of alkali, ammonia, sodium carbonate and sodium hydroxide were investigated in the view of mechanical properties, amino acid composition and morphological structure.

Chapter 4 deals with an attempt to recover through ironing the damage in the luster and feeling caused by alkali.

In Chapter 5, quantitative aspects of killing with alkali on dyeing were discussed.

The results obtained are summarized as follows:

1. Ammonia treatment caused a shift of the stress-strain curve of wool fiber in water at 20°C to lower stress, parallel to the untreated wool, but the stress relaxation behavior was similar to the untreated wool. When the water temperature at measuring was elevated, the strain at the end of yield region and the breaking point was decreased. From the results mentioned above, it is considered that lanthionine and lysinoalanine are

not formed enough to alter the structure of wool. Amino acid analysis of the wool treated with ammonia indicated that the amount of cystine reduced was not equal to the amount of lantionine formed, and that the amount of lysinoalanine formed was extremely small. Therefore, the total amount of crosslink that is cystine, lantionine and lysinoalanine was less than in untreated wool. The amino acid composition except cystine, lantionine and lysinoalanine was not changed by the treatment with ammonia. Observation of the morphological structure indicated that the treatment with ammonia influenced the cell membrane complex of the cortex, but the δ layer in the cell membrane complex which contributes to the stiffness of wool, was unaltered. On the other hand, the damage of the scale structure was less severe than that of the wool treated with sodium carbonate and sodium hydroxide.

2. The stress-strain curve of the wool fiber treated with sodium carbonate showed a characteristic feature in post yield region. The slope in the post yield region was higher than that without treatment; the higher the temperature, the more remarkable the tendency. The result of amino acid analysis indicated that the total amount of crosslink formed by sodium carbonate was highest among the treatments tested and higher than in untreated wool, and that lantionine and lysinoalanine contribute much to the stability of wool. It is considered that stable crosslinks stabilize the mechanical properties of the wool fiber, and that the rate of disulfide interchange reaction in matrix decreases by the formation of the stable crosslinks. The changes in the cell membrane complex of the wool after treatment with sodium carbonate are similar to that with ammonia. But the scale structure of the wool treated with sodium carbonate was more severely damaged than that with ammonia; the surface of the scale structure became irregular. It is considered that the irregularity of the scale results in the decrease of the luster and the rough feeling.

3. When the wool was treated with sodium hydroxide, a characteristic feature was recognized in Hookean region of the stress-strain curve. Even when the water temperature at measuring was elevated, the stress at the end of Hookean region and yield region was significantly lower than that

without treatment. From the results mentioned above, it is considered that sodium hydroxide acts primarily on the microfibril. When the water temperature at measuring was elevated, the stress at breaking approached to that of the untreated wool fiber, and the post yield slope did not differ statistically from that of untreated wool fiber, while the total amount of crosslinks was close to that with sodium carbonate. Therefore, the change of the stress-strain curve caused by the elevation of the temperature suggested that the stable crosslinks formed by the treatment with sodium hydroxide decreased the rate of the disulfide interchange reaction. However the stress of the wool fiber decreased greatly, in spite of the fact that the amount of crosslinks was equal to the wool treated with sodium carbonate.

The decrease of the stress is considered to be caused by the degradation of the high-glycine-tyrosine protein. From the electron microscopical observation, the δ layer of the cell membrane complex in wool which acted as the cementing material was disappeared by the treatment with sodium hydroxide. In conclusion, it is considered that the decrease in the stress of the wool fiber is caused by the degeneration of the microfibril and by the digestion of the cementing material.

It was known that the decrease in the stress caused by the break of the disulfide bonds led to the partial recovery as a result of introducing other crosslinks. However, the recovery of the stress in the wool treated with sodium hydroxide was very difficult, since the fundamental structure of wool was damaged by the sodium hydroxide.

4. Formaldehyde combines with tyrosine in wool in a molar ratio of 1 to 1 around pH 4, and the combination could be completely recovered by the distillation with 0.3 M-phosphoric acid. In the reaction between the wool and formaldehyde, the addition of methanol to the formaldehyde solution decreased the amount of the formaldehyde combined with the wool. But in the process of the ironing, the ratio of the tyrosine modified with formaldehyde in the presence of methanol was the same as in the absence of methanol. The amount of formaldehyde combined with the wool, in the process of ironing, was estimated to be 7.5-7.8 mg/g wool.

5. In the process of the ironing, heating caused

a decreased of the contents of serine and cystine in wool, and an unknown peak has been indicated on amino acid chromatogram by heating. The damage of the wool by heat was the highest in the case of the dry-ironing, and the lowest in the case of the ironing using formaldehyde-methanol solution. This relationship was in accord with the observation of the scale structure by scanning electron microscope.

6. The degree of the heat damage did not differ in the alkali-treated and untreated wool. The tyrosine content of the wool treated with sodium carbonate was lower than that of untreated wool, but the amount of the combined formaldehyde per g wool was the same as that without treatment, since most of tyrosine was modified by formaldehyde at the stage of ironing. Electron microscopic examination of the scale structure of wool demonstrated that the surface of scales was damaged by alkali treatment, but the damage could be recovered completely by ironing.

7. When acids were not added to the mordanting solution, it was observed that the penetration of chromium into wool fibers was changed by the degrees of killing, and that the time needed for the penetration could be reduced in accordance with the amount of cystine digestion. When acids were added to the mordanting solution, the mordanting agents easily penetrated into wool fibers, and even in the case of wool without killing the mordanting agents penetrated after thirty minutes.

8. The adsorption amount of the mordanting agents was varied by the degrees of killing conditions, and the greater the amount of cystine digestion, the higher the the adsorption amount of mordanting agents were. In the copper mordanting in which acids concentration were higher than in the chromium mordanting, the adsorption amount of copper mordanting in which acids concentration were higher than in the chromium mordanting, the adsorption amount of copper with

wool were extremely high, and the adsorption amount of copper with wool treated by sodium carbonate was higher than those of wool treated by ammonia.

9. In dyeing with the acid dyes and the reactive dyes, when the digestion amount of cystine was approximately same, the differences between the kinds of killing agents (sodium carbonate, ammonia) on the adsorption amount of dyestuffs could not be observed.

10. The penetration of the acid dyes into wool fibers was very difficult, and in the case of wool without killing the dyestuffs did not penetrate at all. On the contrary, in the case of wool subjected to killing, the penetration of dyestuffs was accelerated in accordance with the amount of cystine digestion. In dyeing with the oxidation dyes and the reactive dyes, the dyestuffs penetrated easily into wool in comparison with acid dyes. However in the case of wool without killing the dyestuffs did not penetrate up to the center of wool fiber. Whereas in the case of wool subjected to killing, the dyestuffs penetrated up to the center of wool fibers.

11. In dyeing with the acid dyes, oxidation dyes and reactive dyes, the differences between the kinds of killing agents (sodium carbonate, ammonia) on the chromaticity could not be observed. In dyeing with oxidation dyes, the more the amounts of cystine digestion and the longer the time of mordanting, the higher the lightness in uniform chromaticity system was. In the dyeing with acid dyes, the lightness in uniform chromaticity system was lowered in accordance with the amount of cystine digestion.

In dyeing with the reactive dyes, the lightness in uniform chromaticity system was lowered and the saturation in uniform chromaticity system was heightened in accordance with the amount of cystine digestion.

Explanation of photographs

Plate I-VII. Scanning electron micrograph of alkali-treated wool fiber $\times 1,500$

- Photo 1.** Untreated fiber
- Photo 2-7.** Fiber treated with sodium carbonate (1 N, 60°C)
- Photo 2.** Time of treatment: 10 min.
- Photo 3.** Time of treatment: 20 min.
- Photo 4.** Time of treatment: 30 min.
- Photo 5.** Time of treatment: 45 min.
- Photo 6.** Time of treatment: 60 min.
- Photo 7.** Time of treatment: 90 min.
- Photo 8-11.** Fiber treated with ammonia (60°C, 2 hrs.)
- Photo 8.** Concentration of ammonia: 0.1 N
- Photo 9.** Concentration of ammonia: 0.2 N
- Photo 10.** Concentration of ammonia: 0.8 N
- Photo 11.** Concentration of ammonia: 1.0 N
- Photo 12-13.** Fiber treated with sodium hydroxide (20°C, 2 hrs.)
- Photo 12.** Concentration of sodium hydroxide: 0.2 N
- Photo 13.** Concentration of sodium hydroxide: 0.4 N

Plate VIII-XI. Electron micrograph of alkali-treated wool fiber

- Photo 14.** Cross-section of cortical cells of untreated fiber $\times 50,000$
- Photo 15.** Cross-section of scale cells of untreated fiber $\times 50,000$
- Photo 16.** Cross-section of fiber treated with ammonia (1 N, 60°C, 2 hrs.) $\times 25,000$
- Photo 17.** Cross-section of fiber treated with sodium carbonate (1 N, 60°C, 2 hrs.) $\times 25,000$
- Photo 18.** Cross-section of fiber treated with sodium hydroxide (0.1 N, 20°C, 2 hrs.) $\times 25,000$
- Photo 19.** Cross-section of fiber treated with sodium hydroxide (0.2 N, 20°C, 2 hrs.) $\times 25,000$
- Photo 20.** Cross-section of scale cells of fiber treated with sodium hydroxide (0.4 N, 20°C, 2 hrs.) $\times 50,000$

Plate XII-XV. Scanning electron micrograph of wool fiber followed by ironing $\times 1,500$

- Photo 21.** Dry ironing, surface temperature of iron: 155°C
- Photo 22.** Dry ironing, surface temperature of iron: 180°C
- Photo 23.** Using the water for ironing, surface temperature of iron: 155°C
- Photo 24.** Using the water for ironing, surface temperature of iron: 180°C
- Photo 25.** Using the formaldehyde solution for ironing, surface temperature of iron: 155°C
- Photo 26.** Using the formaldehyde solution for ironing, surface temperature of iron: 180°C
- Photo 27.** Using the formaldehyde-methanol solution for ironing, surface temperature of iron: 155°C
- Photo 28.** Using the formaldehyde-methanol solution for ironing, surface temperature of iron: 180°C

Plate XVI-XVII. Scanning electron micrograph of alkali-treated wool fiber followed by ironing, using the formaldehyde-methanol solution for ironing $\times 1,500$

- Photo 29.** Ammonia treated fiber, surface temperature of iron: 155°C
- Photo 30.** Ammonia treated fiber, surface temperature of iron: 180°C
- Photo 31.** Fiber treated with sodium carbonate, surface temperature of iron: 155°C
- Photo 32.** Fiber treated with sodium carbonate, surface temperature of iron: 180°C

Plate XVIII. Penetrative situation of mordanting agents into wool fiber $\times 150$

- Photo 33-38.** Chromium mordanting not added acids
- Photo 33.** Without treatment, 300 min. mordanting
- Photo 34.** Amounts of cystine digestion: 0.5%, 120 min. mordanting
- Photo 35.** Amounts of cystine digestion: 0.5%, 300 min. mordanting
- Photo 36.** Amounts of cystine digestion: 1.3%, 60 min. mordanting
- Photo 37.** Amounts of cystine digestion: 1.3%, 180 min. mordanting
- Photo 38.** Amounts of cystine digestion: 3.65%, 30 min. mordanting
- Photo 39.** Chromium mordanting added $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ without treatment, 30 min. mordanting
- Photo 40.** Copper mordanting without treatment, 30 min. mordanting

Plate XIX. Penetrative situation of oxidation dyes into wool fiber $\times 600$

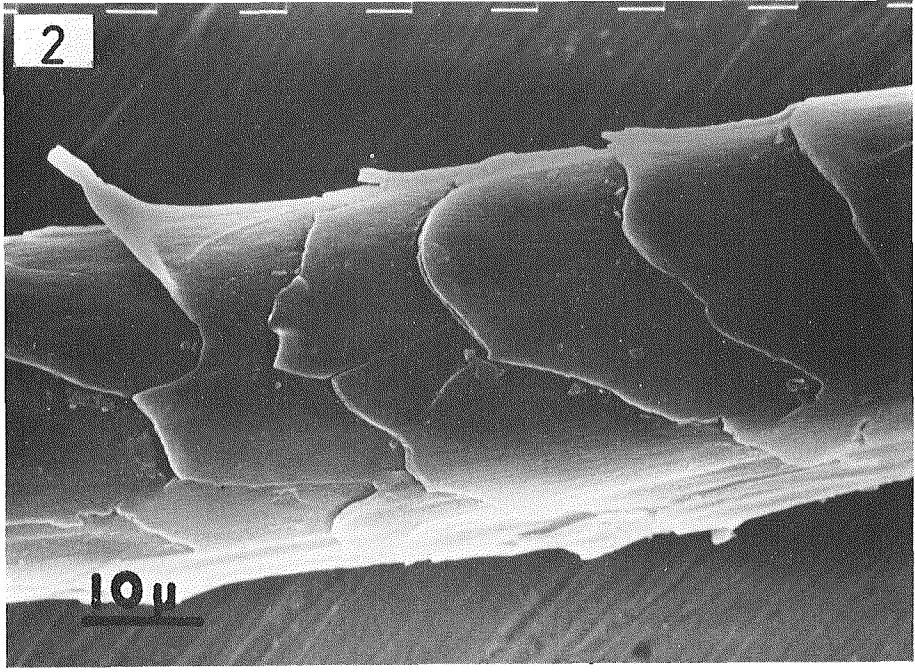
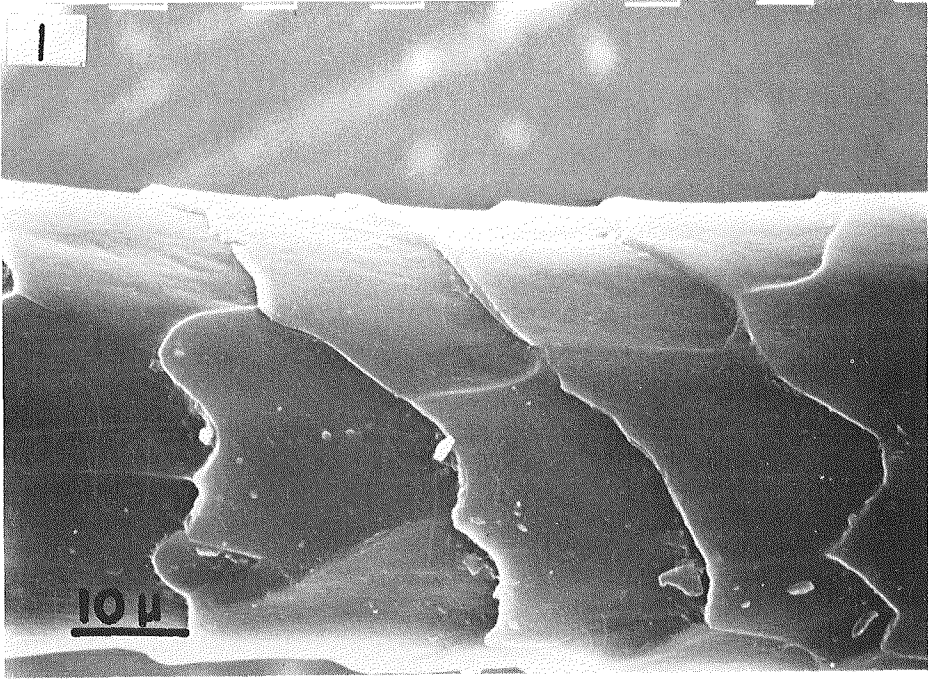
- Photo 41.** Without treatment
- Photo 42.** Amounts of cystine digestion: 0.5%

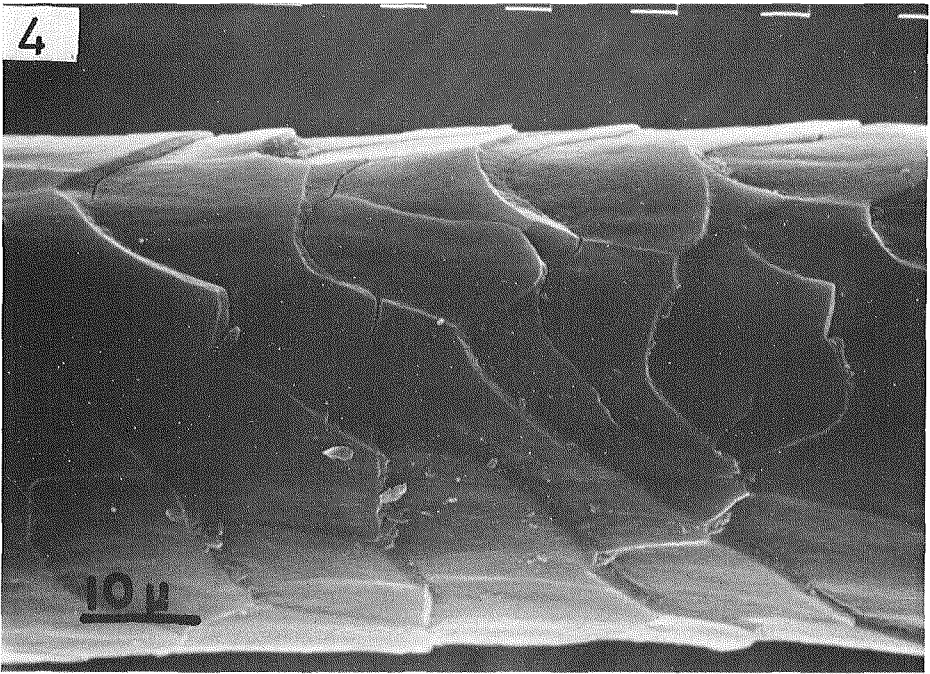
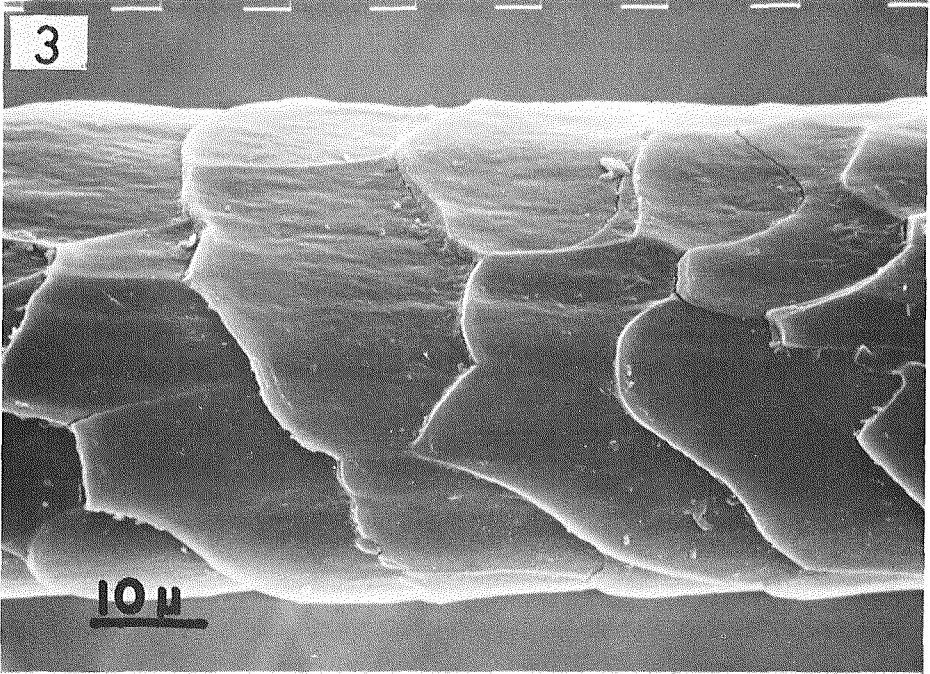
Plate XX-XXI. Penetrative situation of acid dyes into wool fiber $\times 600$

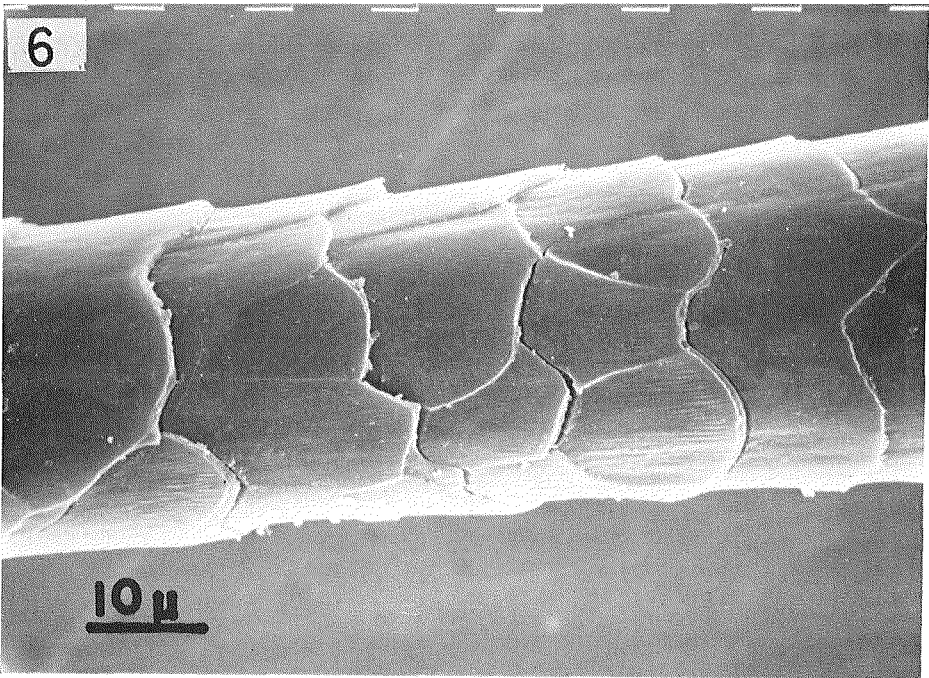
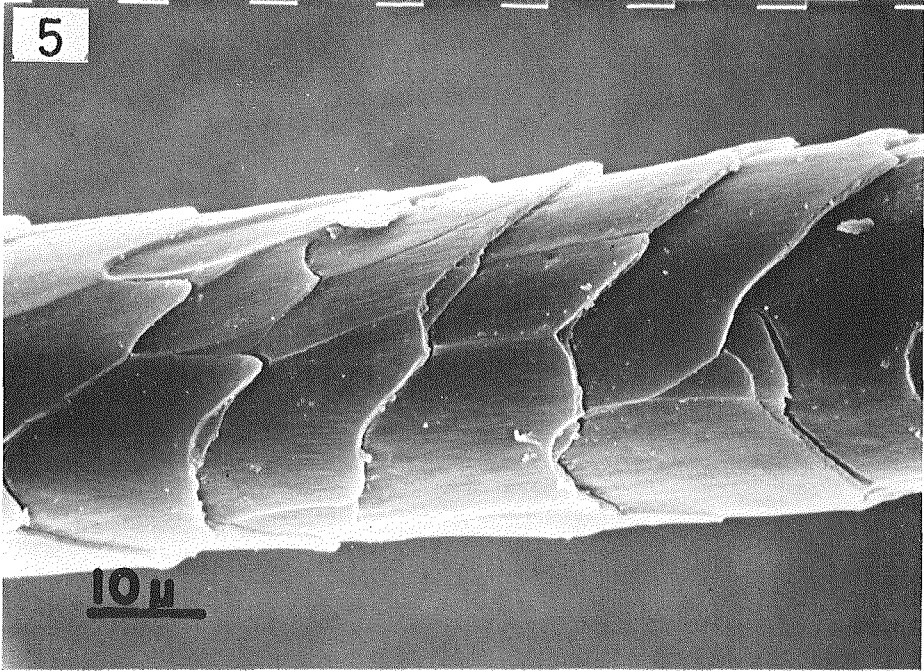
- Photo 43.** Without treatment
- Photo 44.** Amounts of cystine digestion: 0.5%
- Photo 45.** Amounts of cystine digestion: 1.3%
- Photo 46.** Amounts of cystine digestion: 3.65%

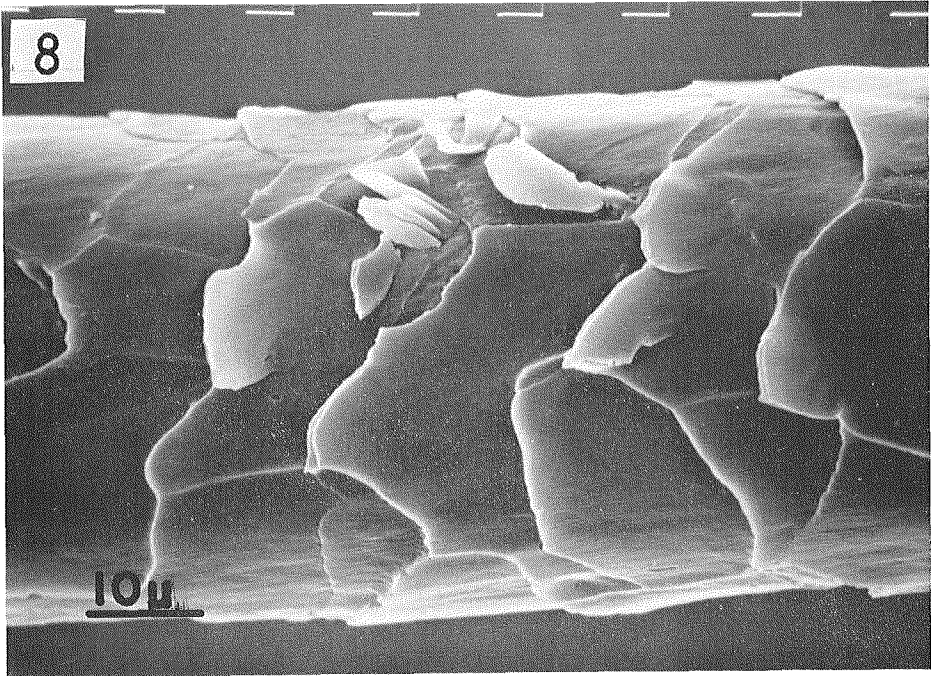
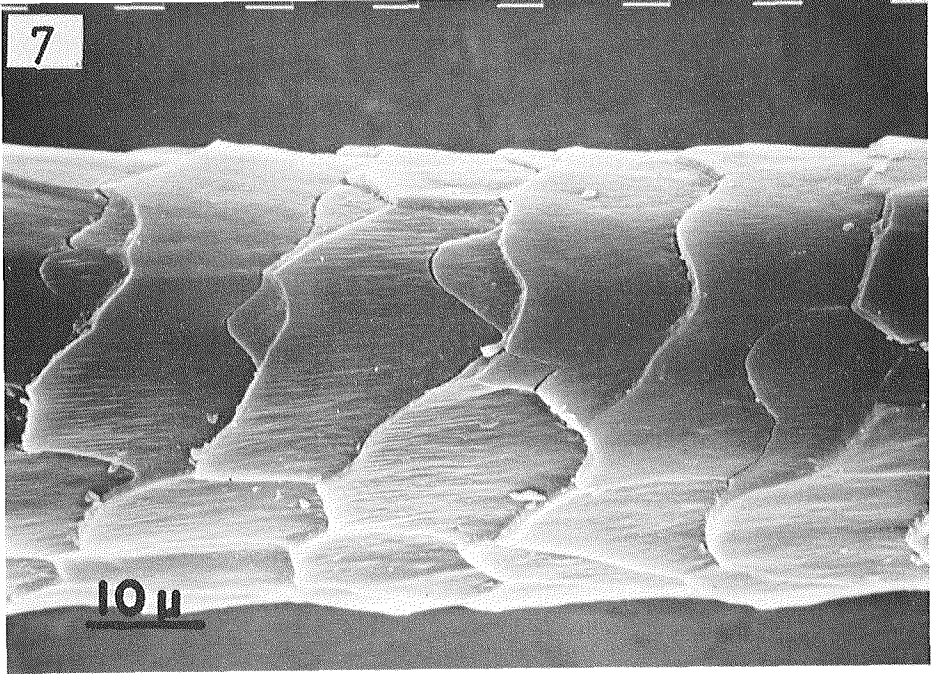
Plate XXII. Penetrative situation of reactive dyes into wool fiber $\times 600$

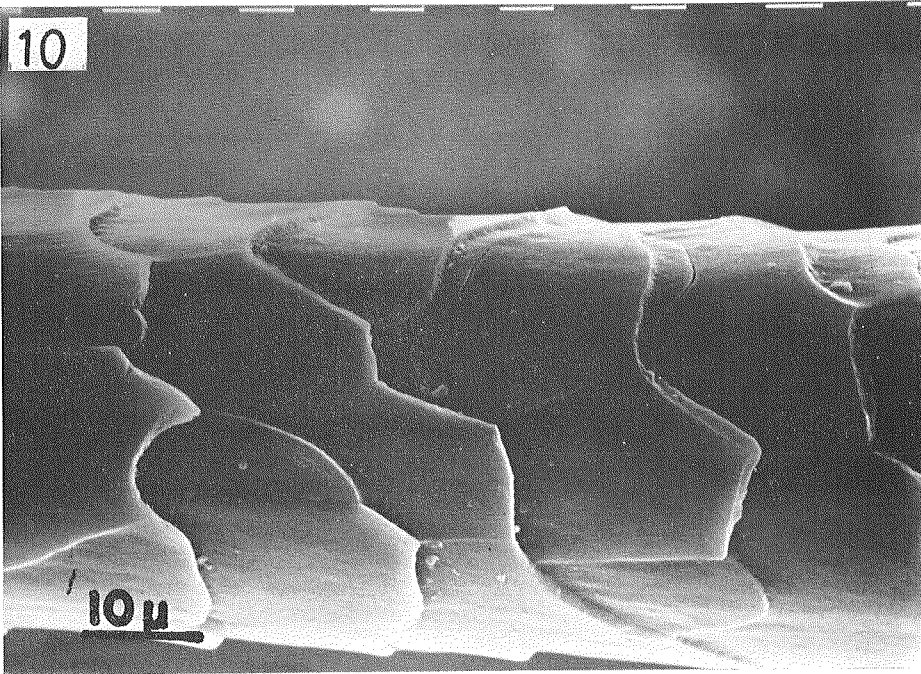
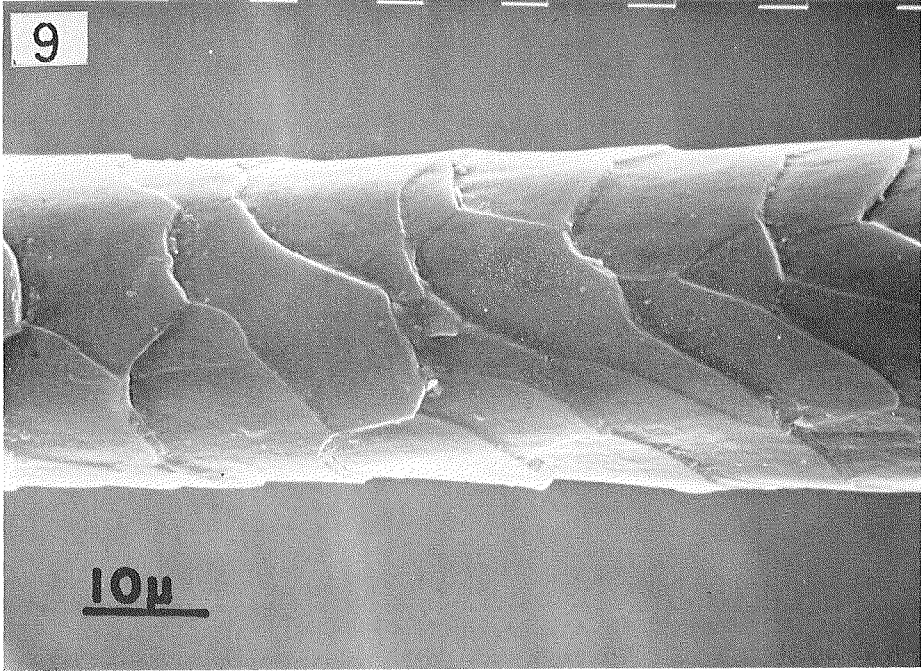
- Photo 47.** Without treatment
- Photo 48.** Amounts of cystine digestion: 0.5%

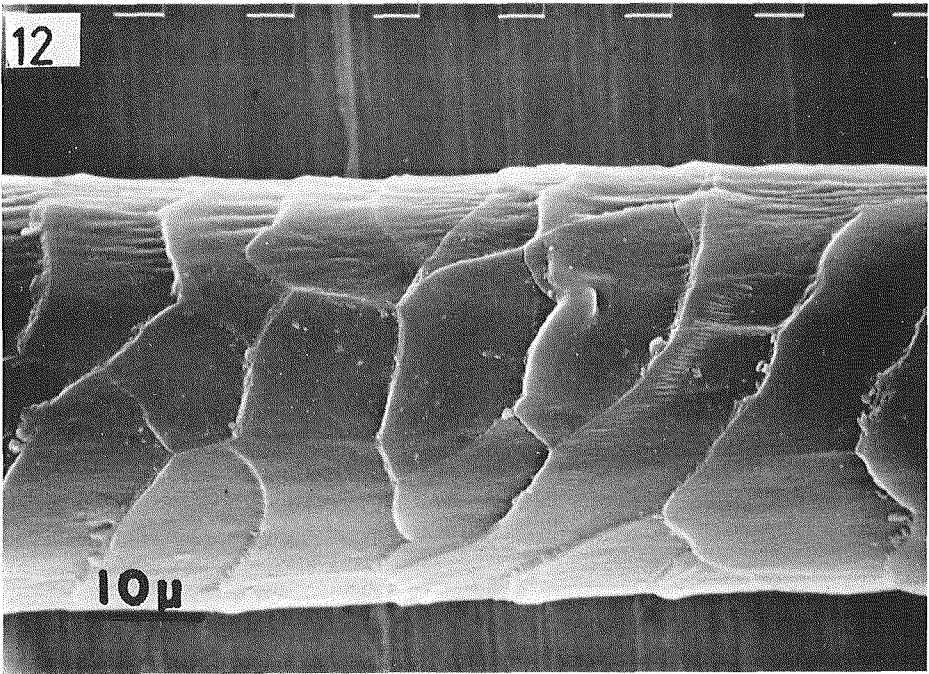
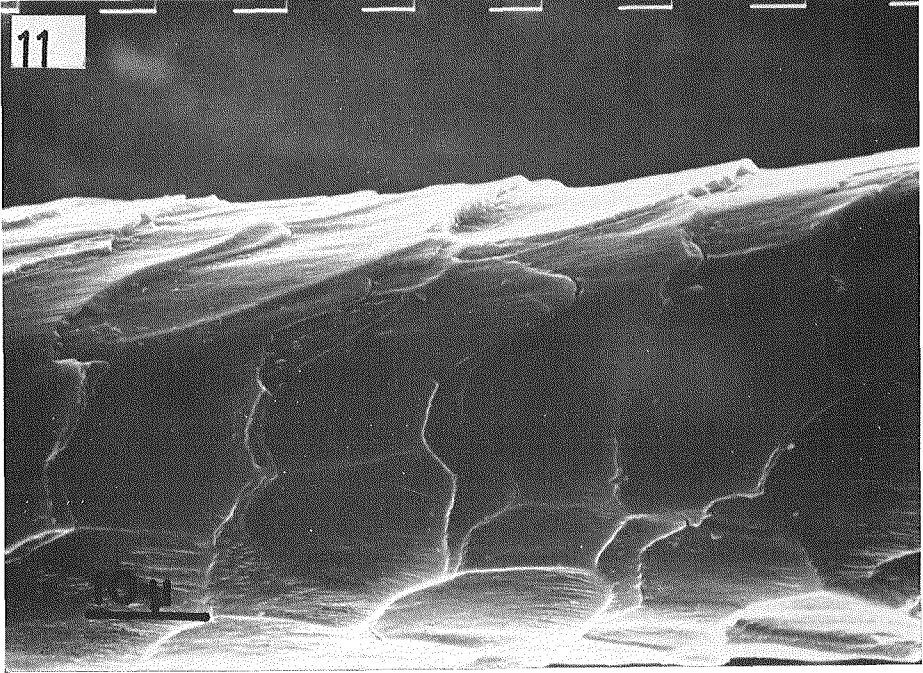


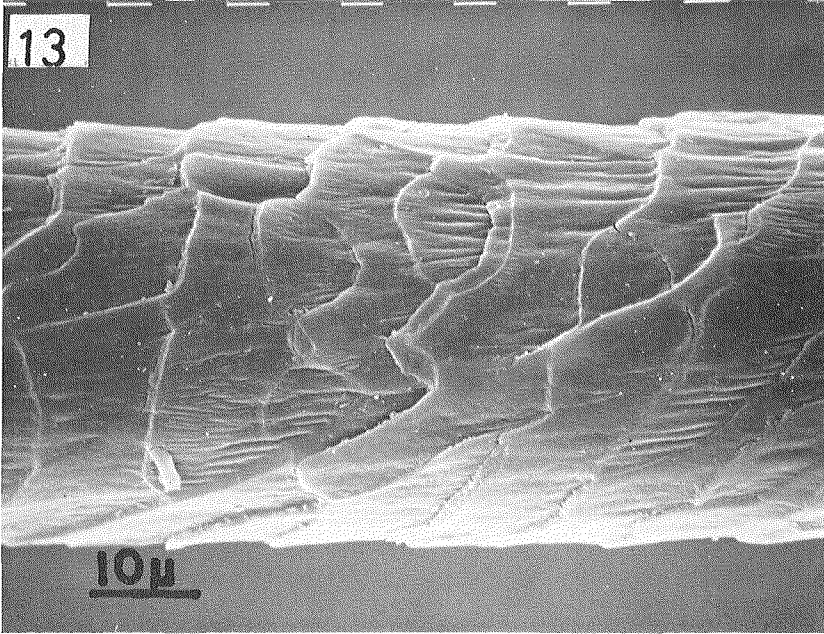


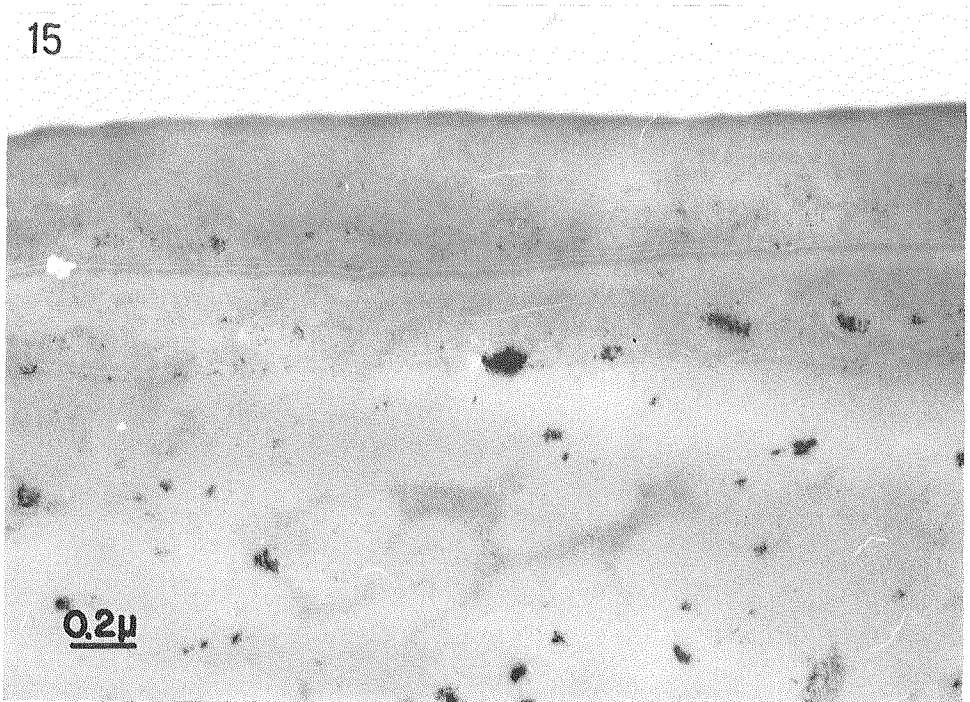
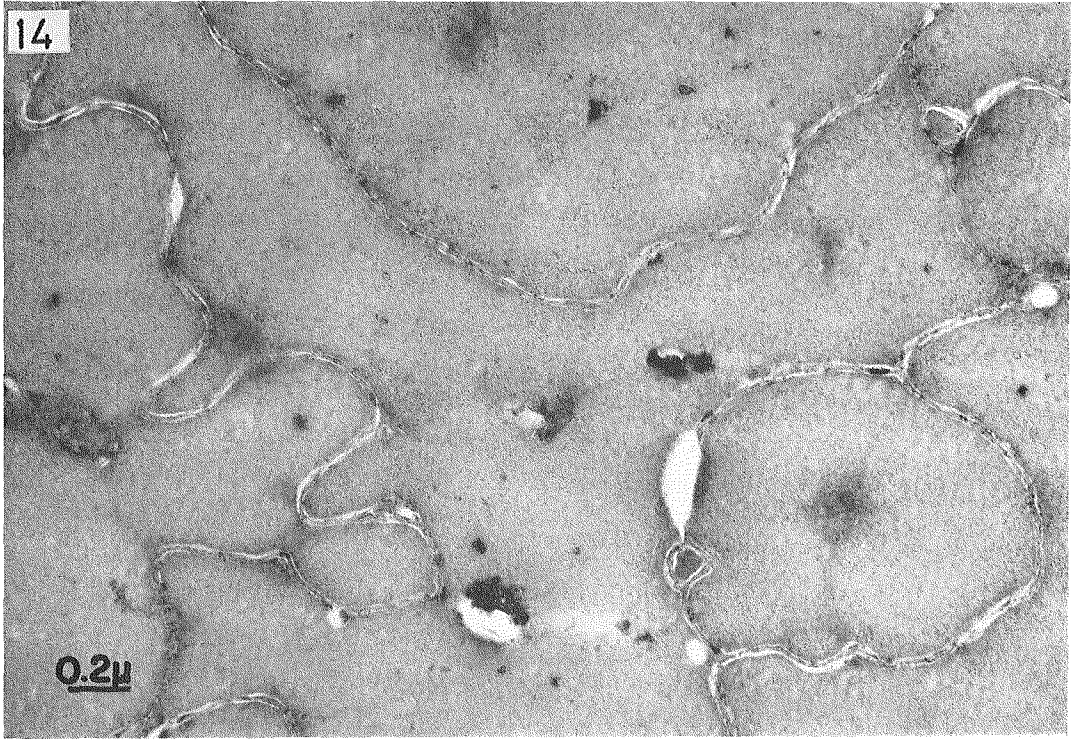


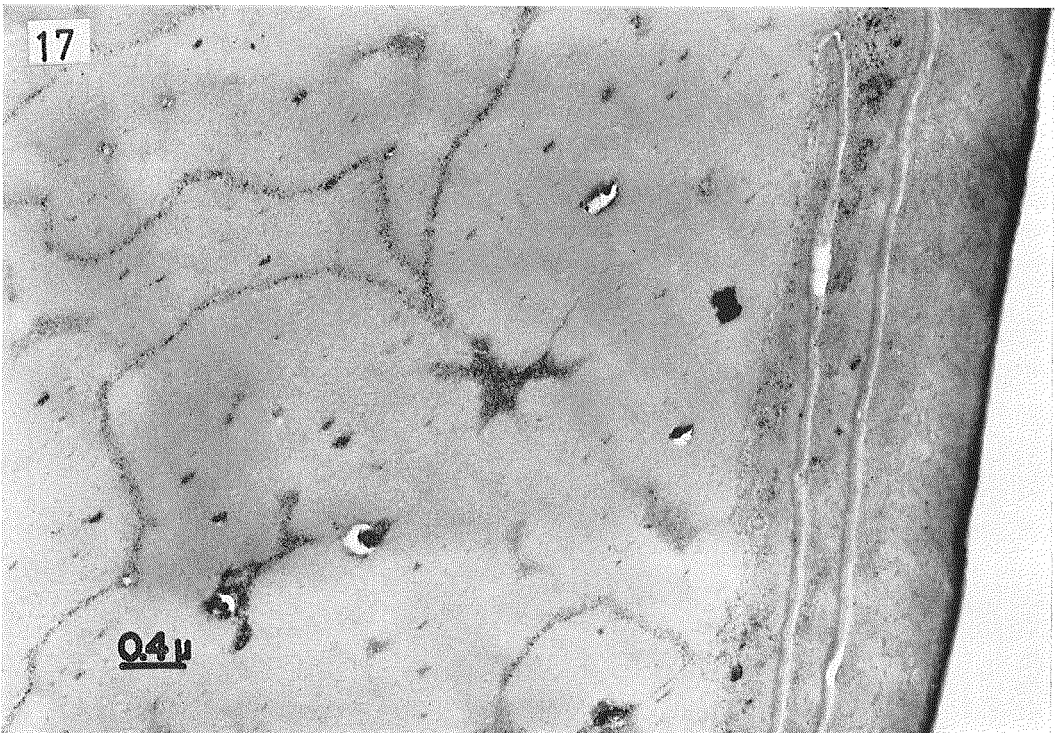
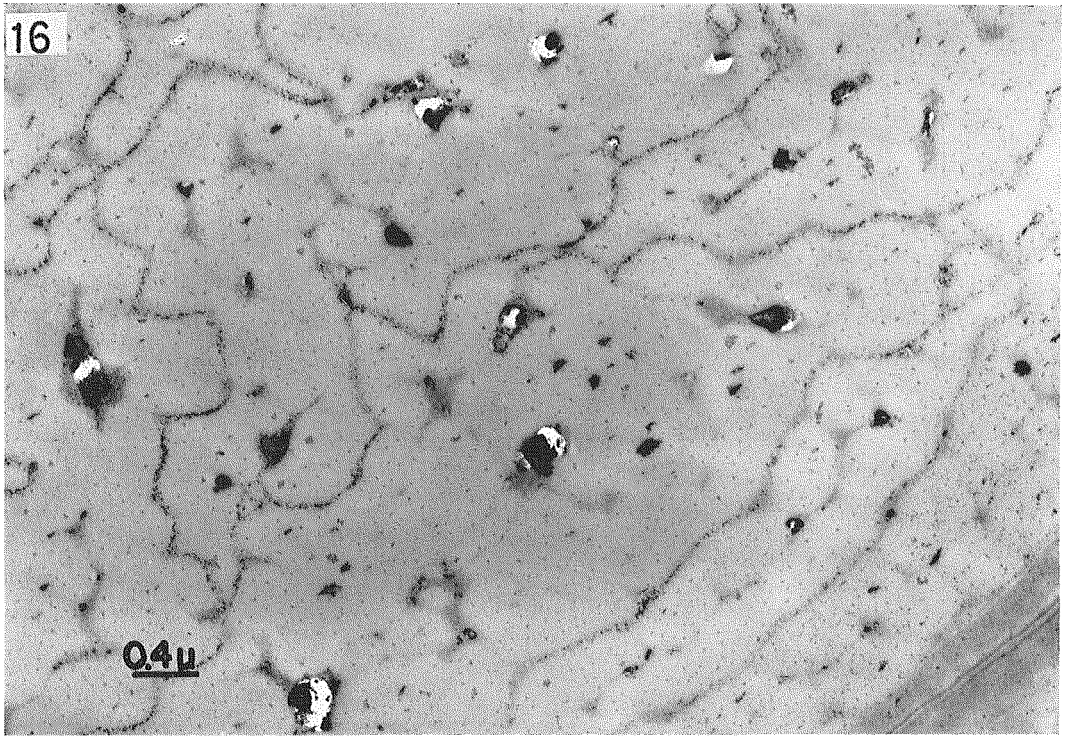


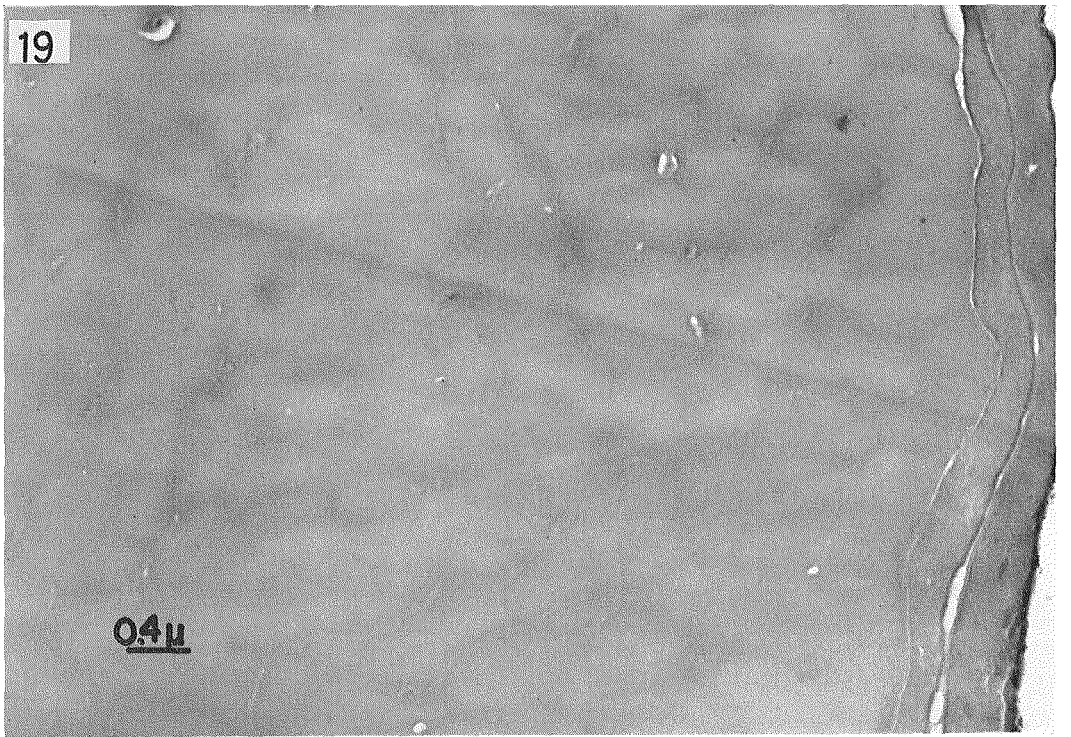
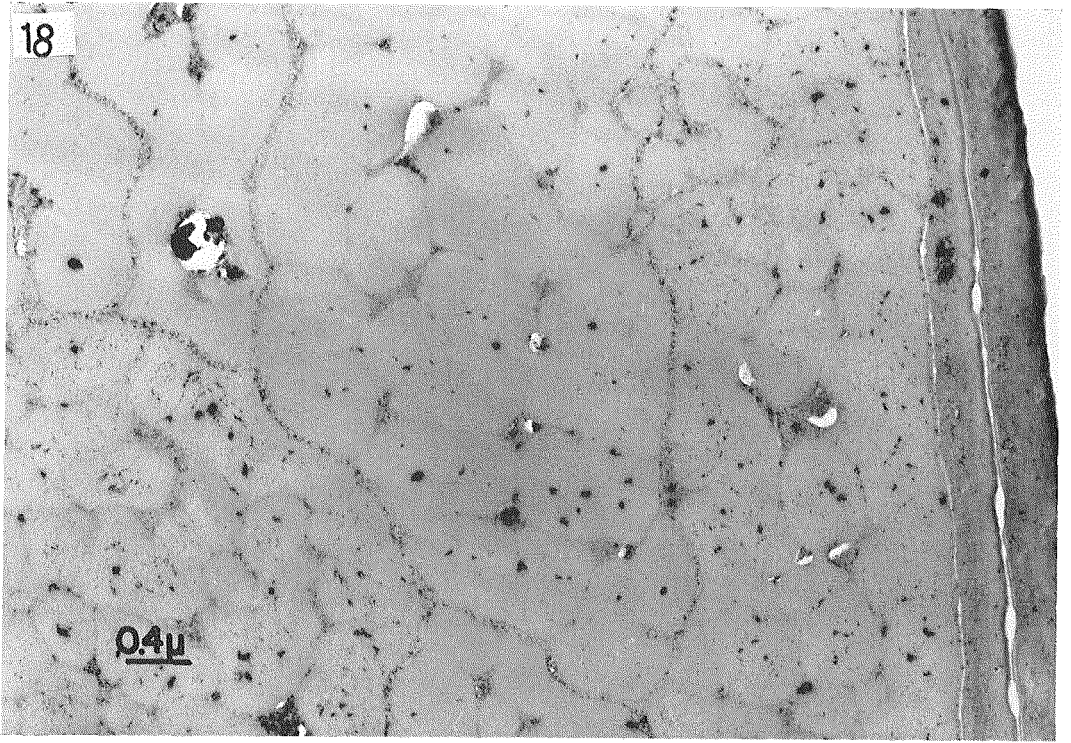


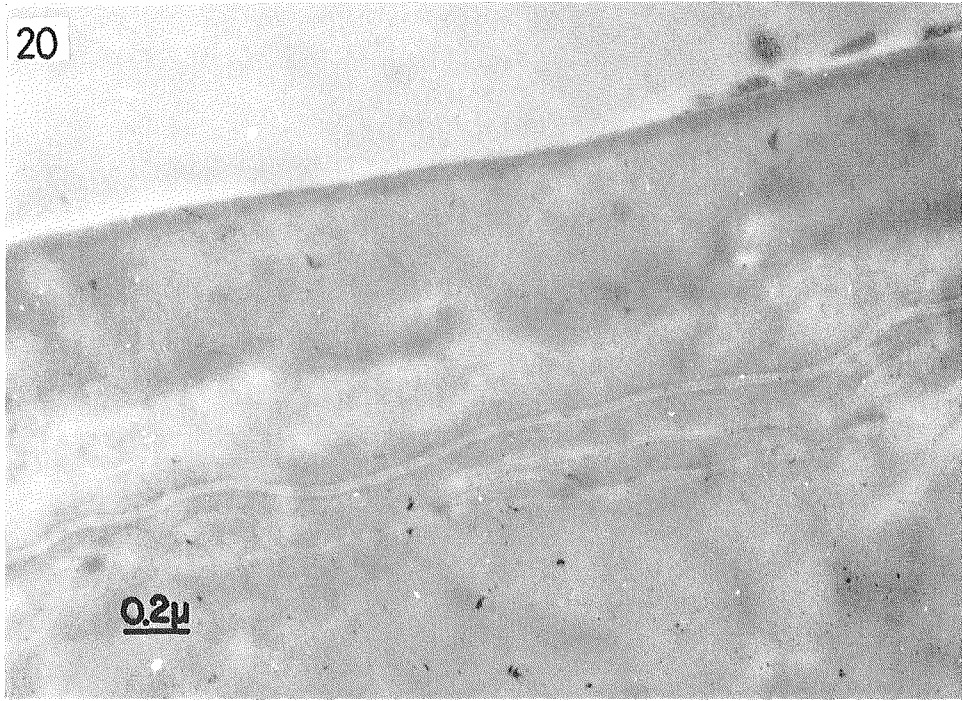


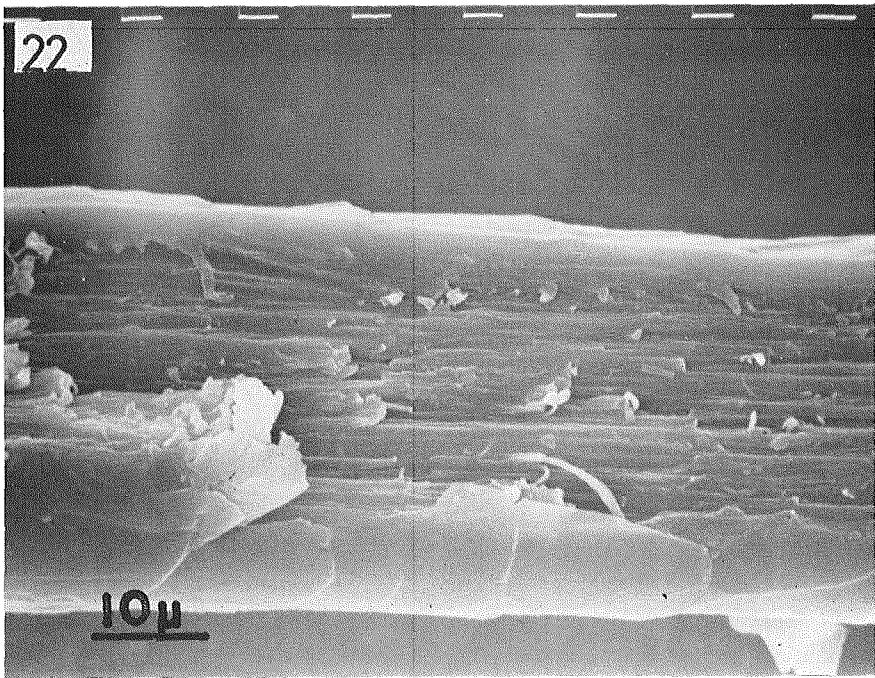
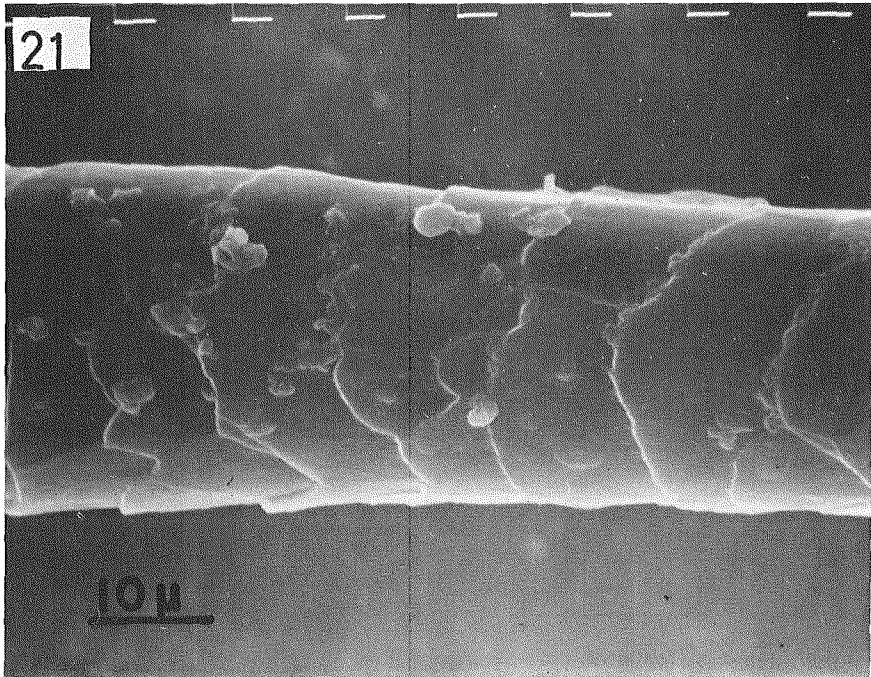


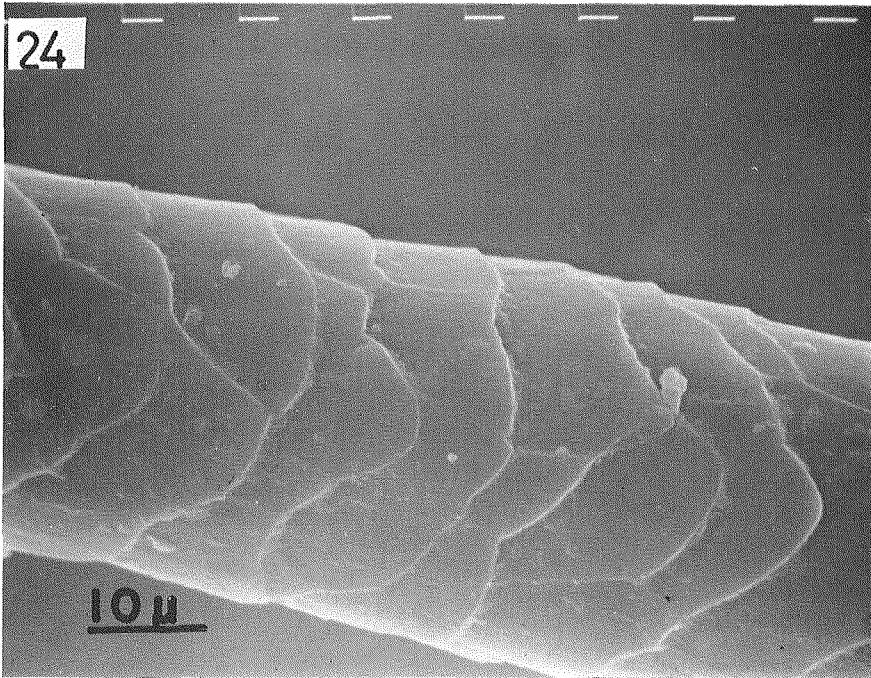
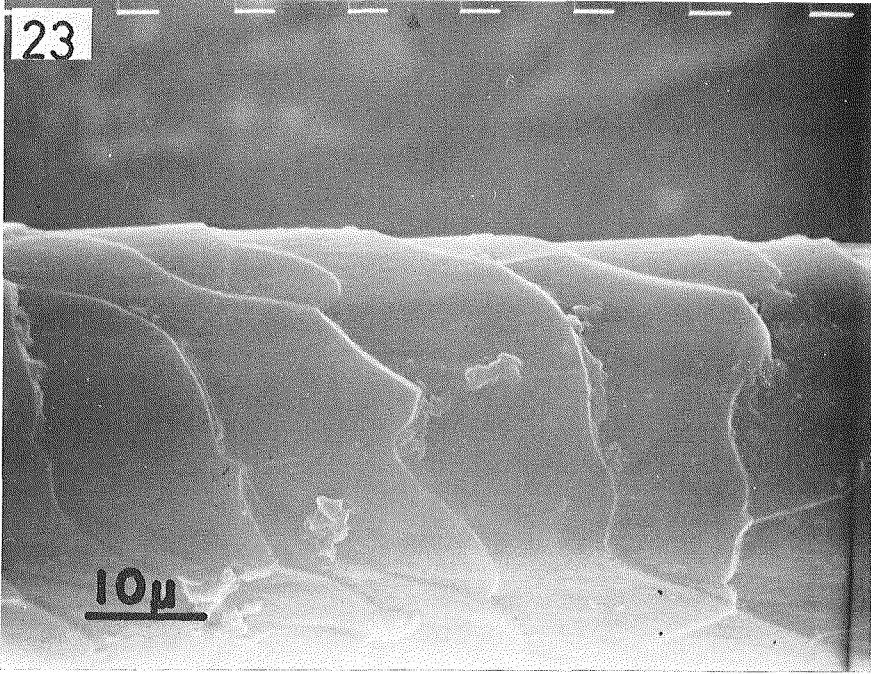


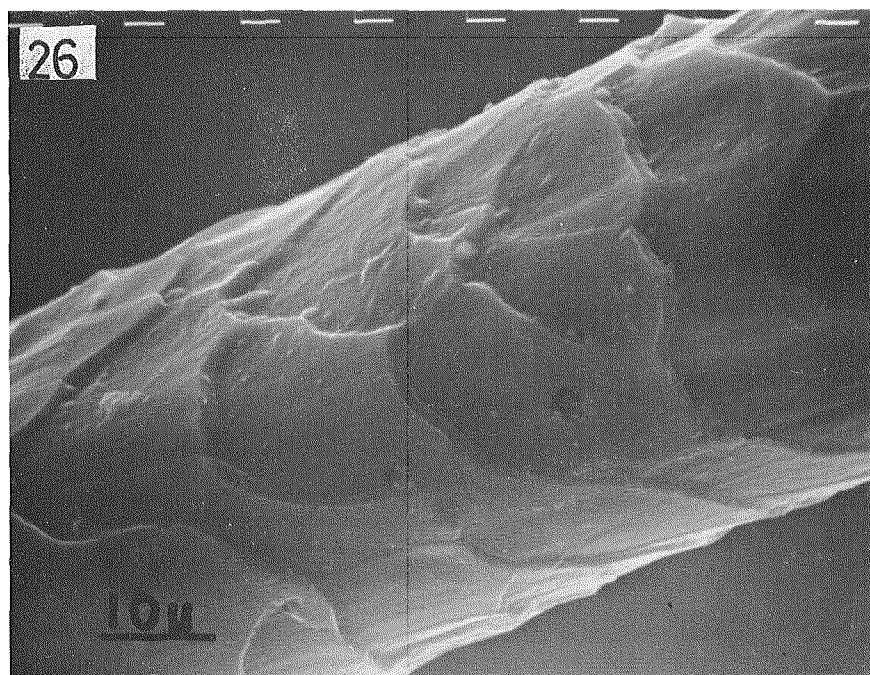
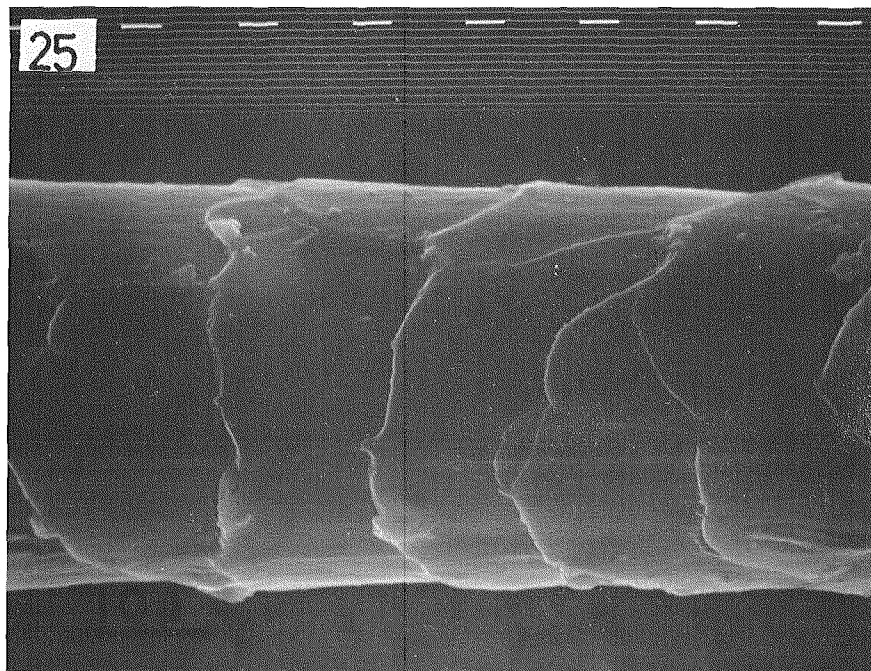


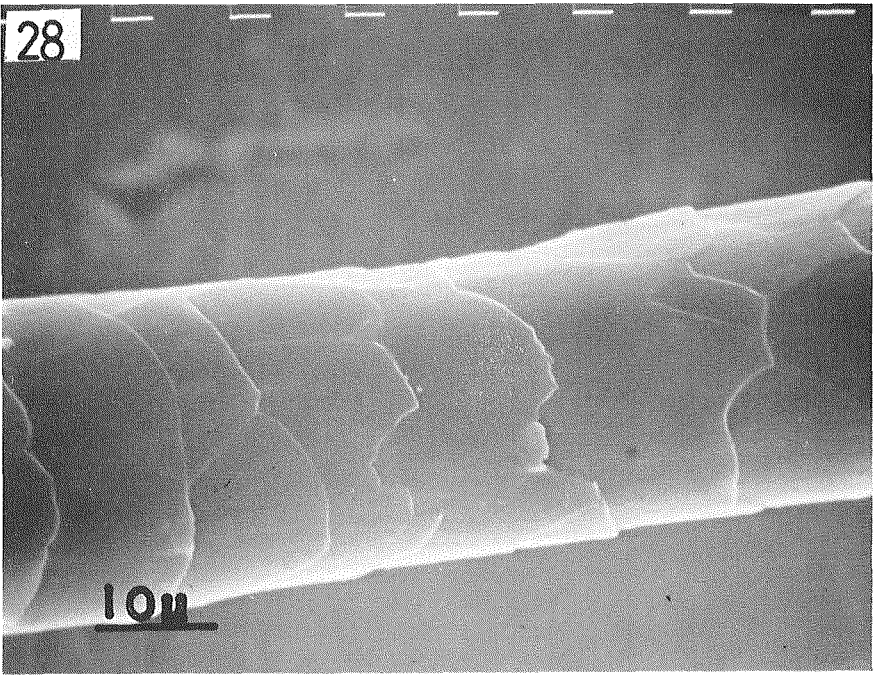
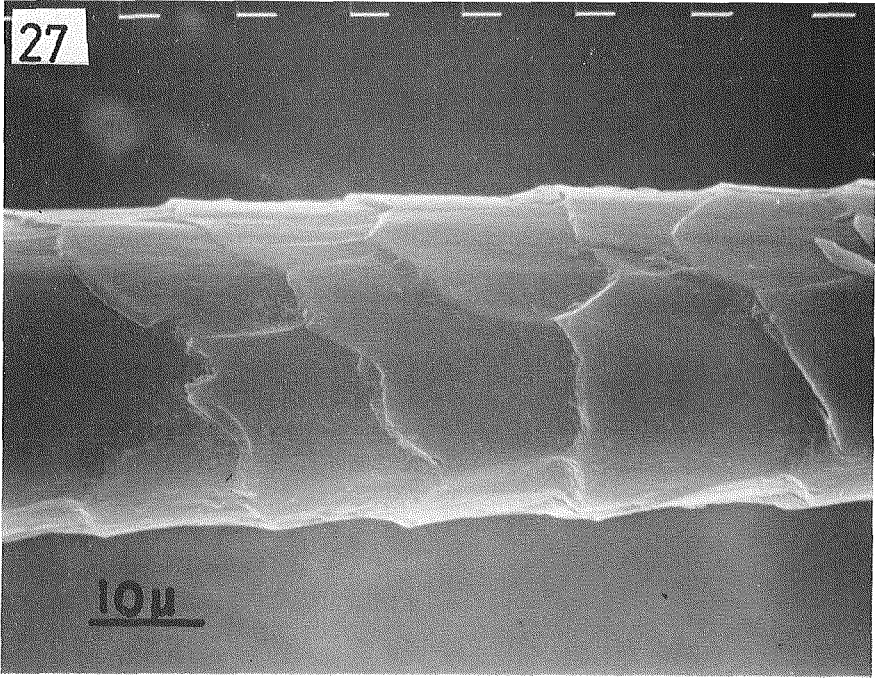


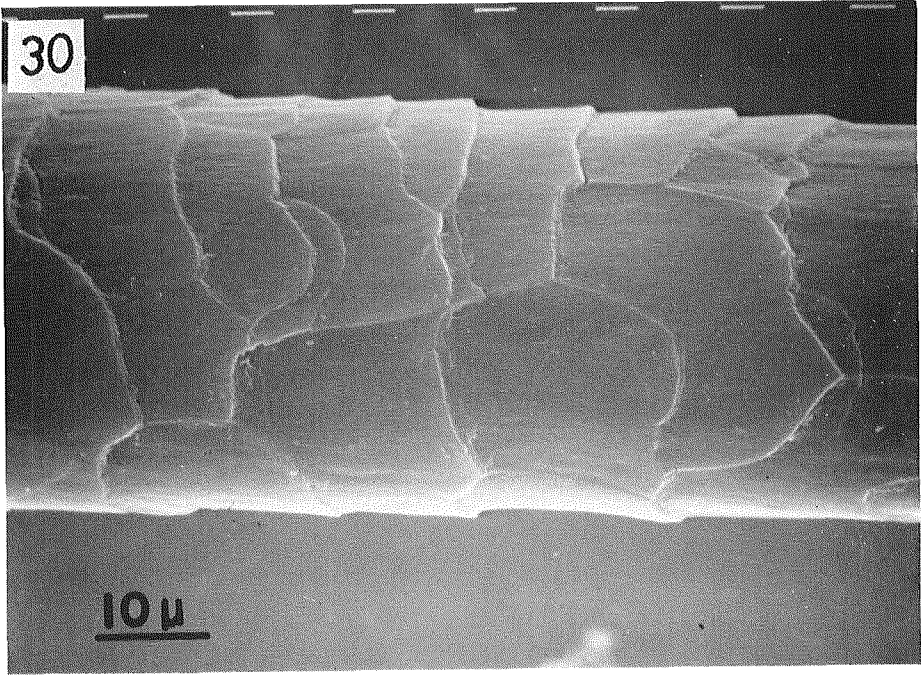
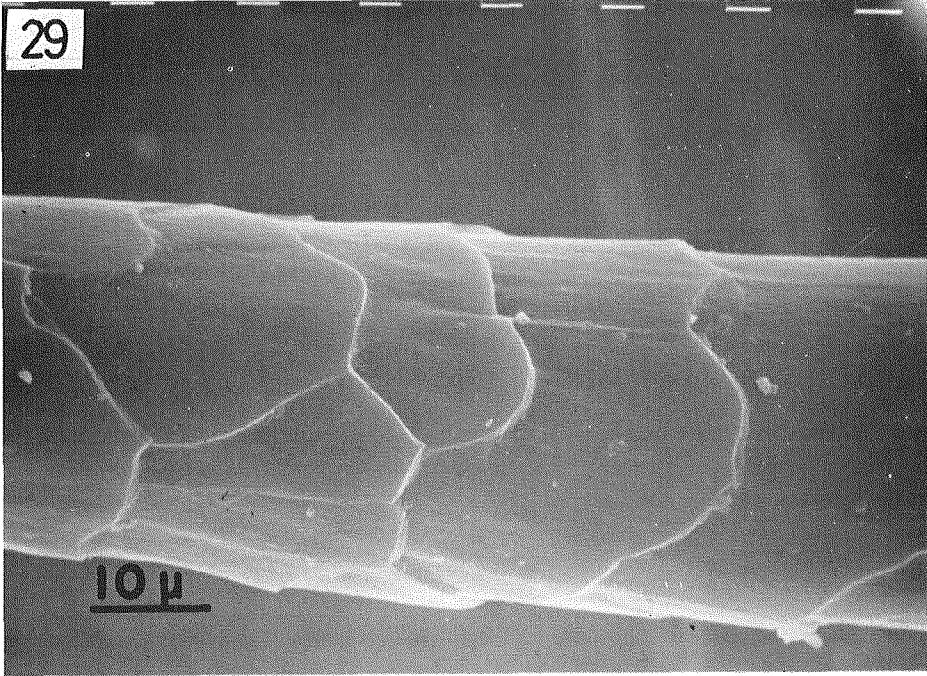


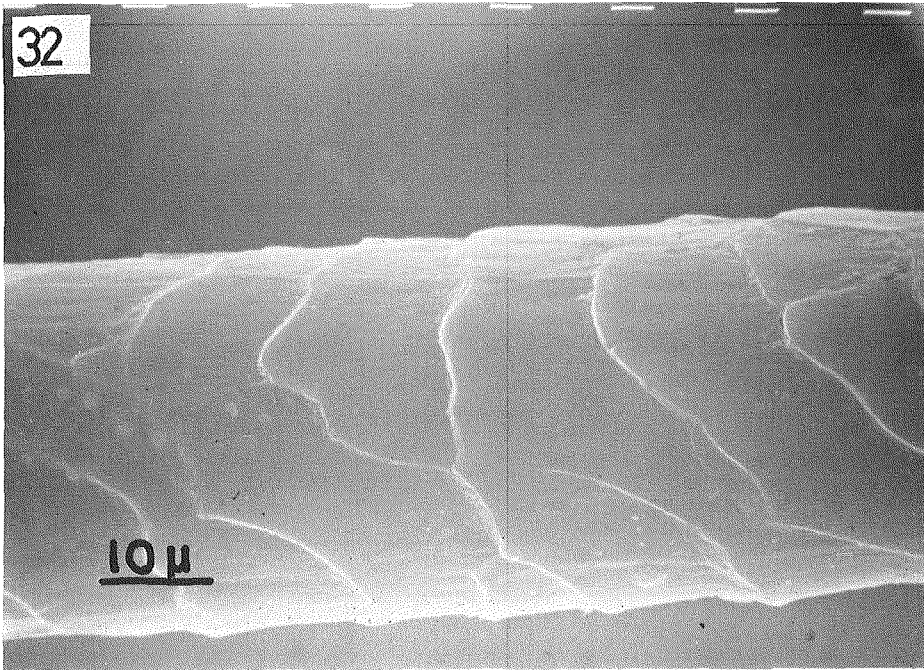
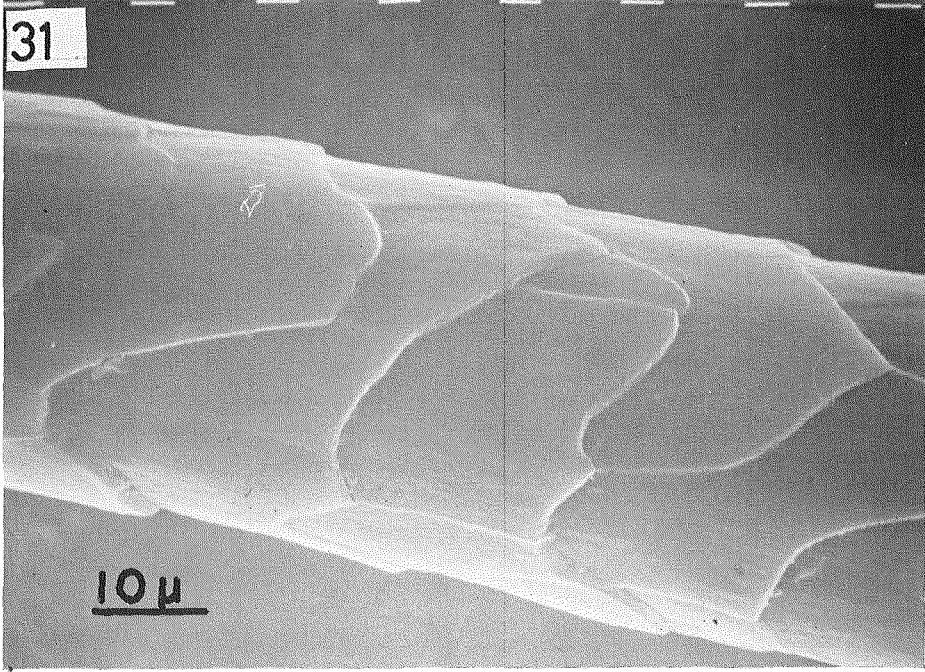


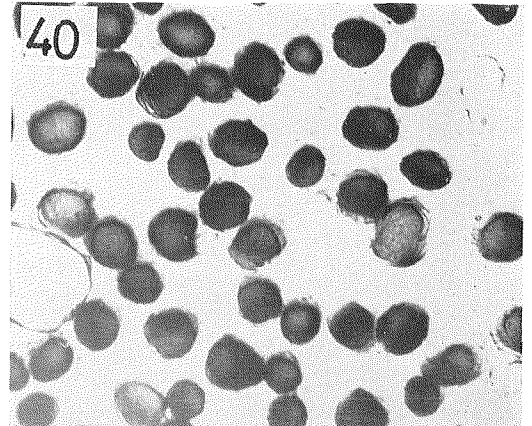
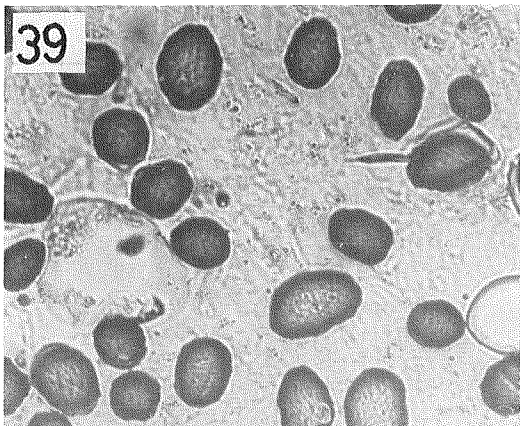
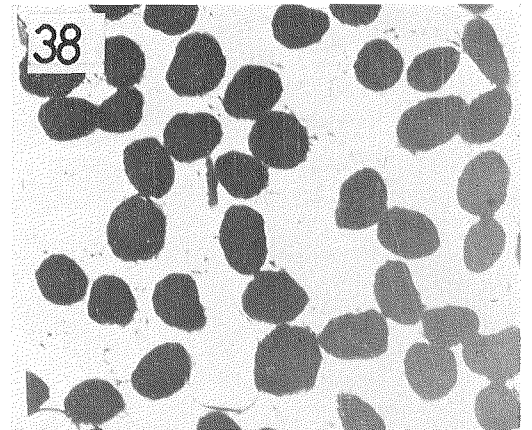
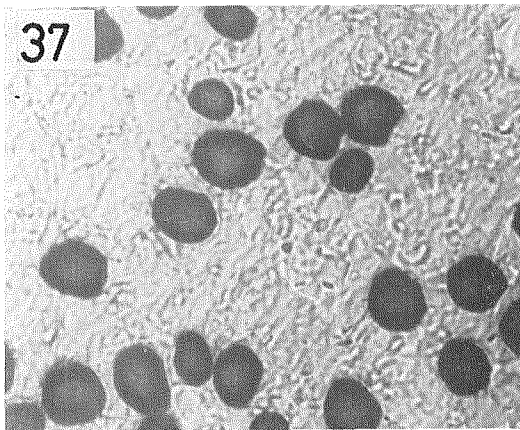
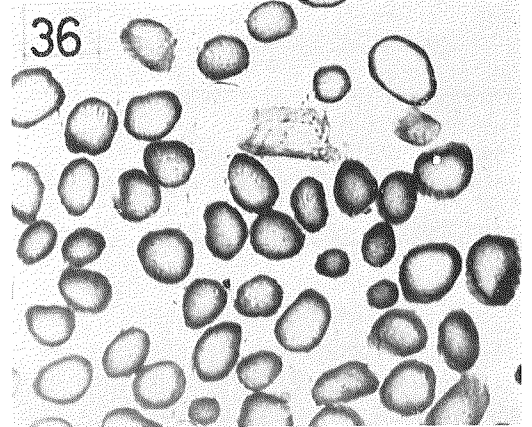
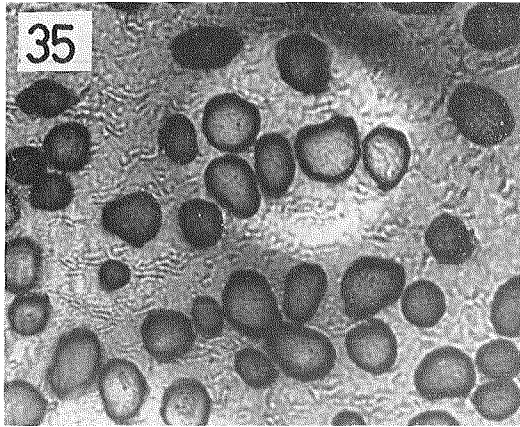
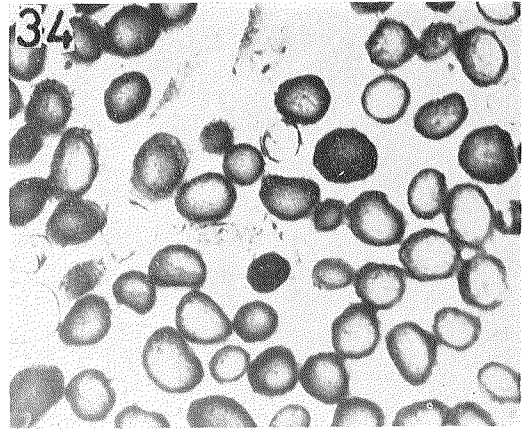
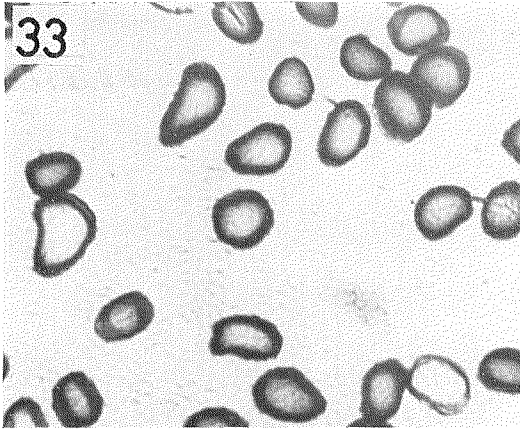






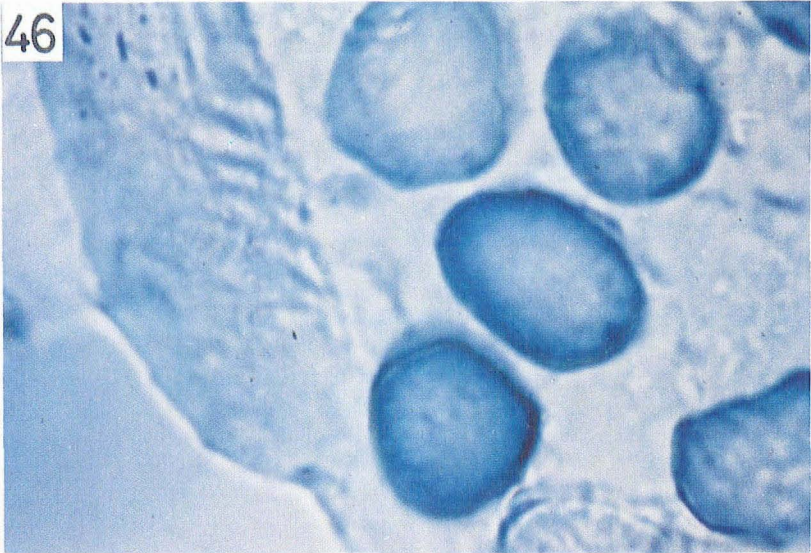




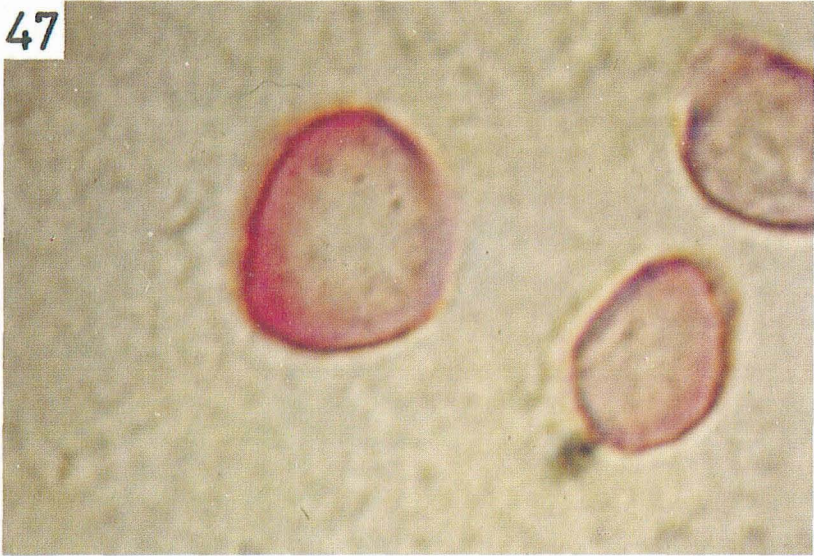








47



48

