(昭和 29 年 7 月 15 日 受理)

羊毛の化学的改質強化に関する研究

第 1 報 Hexamethylene tetramine による改質強化

第 2 報 脂付羊毛の Hexamethylene tetramine 処理並び
にこれが洗化炭効果に及ぼす影響

信州大学繊維学部 奥 正 巳・清 水 周

STUDIES ON THE CHEMICAL MODIFICATION OF WOOL (I). ACTION OF HEXAMETHYLENE TETRAMINE ON SCOURED WOOL.

By Masami Oku and Itaru Shimizu

(Department of Textiles, Shinshu University, Ueda-city, Nagano, Japan)

To improve the native properties of wool, active formaldehyde liberated from the acidic solution of hexamethylene tetramine was used in nascendi as an effective formalizing reagent of scoured wool. The best condition for the formalization was found to treat the wool with 0.6-1.0 % hexamethylene tetramine solution, acidified with acetic acid in amount of 1.5 times more than theoretical, at 90°C for 45 minutes (bath ratio 1 : 100). By this treatment, alkali solubility (untreated 12.3 %, treated 1.5 %), alkali dissolution velocity, shrinkage control and elastic recovery were greatly improved. But by this modification, resistance to acidic solutions was found to be less improved. The cause of the above modification might exist in the formation of many new methylene cross linkages between the polypeptide chains of keratin molecules, as it has been shown by other previous studies.

(II) ACTION OF HEXAMETHYLENE TETRAMINE ON GREASY WOOL AND ITS EFFECTS ON THE MODIFIED RESULTS OF SCOURED AND CARBONIZED WOOL.

For the purpose of modification of greasy wool in advance of scouring and carbonization respectively, formalization of greasy wool with acidic solutions of hexamethylene tetramine (HMTA) with nonionic surfactant was carried out. The results obtained may be summarized as follows.

(1) Formalization of greasy wool took place even at temperature as low as 35°C, when nonionic surfactant was added to the HMTA acidic solution.

(2) Greasy wool was remarkably modified, becoming alkali resistant and at the same time almost degreased, when subjected to formalization with acidic HMTA solution containing nonionic surfactant.

(3) Damages of wool by carbonization with sulfuric acid diminished remarkably when it was subjected to formalization with HMTA before carbonization.

(4) Anionic surfactant showed no marked progress in improving the above mentioned modification results even though used with acidic HMTA solution.

(Received 15. 7. 1954)

1. 緒 言

羊毛は我國の繊維工業にとつては實に貴重なる輸入紡織原料である。これを化学的に改質強化することはひとり高價な輸入原料の高度利用を達成し得るのみならず延いては新興化学繊維に對する羊毛繊維の優越性の強化ともなり羊毛工業發展のため必要缺くべからざる事項である。羊毛の化学的改質強化と稱してもその

改質目的に應じて種々特別な研究手段を講じなければならぬのであつて唯一つの手段によつて羊毛のあらゆる缺點の性質の改質強化は望み得べくもない。

羊毛の化学的改質強化を最初にやつたのは Kann¹⁾で羊毛の酸性染液中にフォルマリンを添加して羊毛の損傷を防いだのに始まる。その後 Trotman²⁾, Speakman³⁾, Harris⁴⁾, Alexander⁵⁾, Kirst⁶⁾, 及び坂口, 奥⁷⁾等により羊毛ケラチンの化学的構造を改變するこ

とにより強化の目的を達する研究が実施せられて来た。例えば Speakman 及び英國系學者はフォルムアルデハイドやケトン等の如き bifunctional 化合物を用いてケラチンのペプチド主鎖間に存在する遊離側鎖—NH₂ 間に cross-linkage を形成せしめて以て羊毛の耐アルカリ性、防縮性、防虫性、抗張力等を向上せしめることに一應成功し、米國の Harris 一派はケラチンの disulfide 結合(シスチン結合)の脆弱性に着目し—S—S—結合を改變してこれを—S—(CH₂)_n—S—(但し n=1~3) の如き形に修正することに成功して以て耐アルカリ性、防虫性並びに防縮性等の向上を計つた。又 Lundgren 及び Jones⁸⁾ は羊毛に Beta Propiolactone の如き monofunctional 化合物を作用させてケラチン分子の活性基なる—NH₂, —OH, —COOH, —NH 等に長い側鎖結合を新たに導入せしめることにより羊毛のフェルト性の増強を達成した。然しながらこれ等の研究は昨今漸くその緒についたばかりで何れも今後の研究發展が大いに期待せられている。

著者等は羊毛ケラチンの化學的構造改變による羊毛纖維の改質強化の研究に着手し既に一部研究發表⁷⁾ したところであるが本報よりは題目を標題の如く改めて第1報とし以下順次發表豫定である。著者等は Speakman³⁾, Harris²⁾, Trotman²⁾, Alexander⁵⁾, 等の從來のフォルムアルデハイドによる羊毛の處理法は未だ反應の徹底を缺くうらみがあるのを遺憾として Hexamethylene tetramine (以下略して HMTA と記す) の酸性水溶液中で羊毛を熱處理することにより HMTA より生じた活性フォルムアルデハイドをその場で羊毛に作用せしめて、これをフォルマル化する新法を案出し以て耐アルカリ性、防縮性、弾性等の諸性質の改良に成功し、その成績が從來各學者の得たデータにその比を見ない良結果を得たのでここに報告せんとす。因みに羊毛の改質のために HMTA を用いた文献は唯一つ Weisberg⁹⁾ 等がこの水溶液に羊毛を浸漬し後これをスチーミングしてフォルマル化反應を起さしめて防縮性の向上に資した特許があるのみである。

2. 研究材料及び研究方法

供試材料としては濠州産コリデル羊毛(50'~60's)をマルセール石鹼溶液にて精練乾燥したものをを用いた。HMTA 處理としては次の方法によつた。HMTA の水溶液に酸(HX)を加えて温めると次式に示す如く活性フォルムアルデハイドを生ず。即ち

酸としては酢酸を理論量の1.5倍量使用したが35°C處理區のみは硫酸を使用した。浴比1:100にして上記溶液中に羊毛を投入し50°の場合は5分、90°の場合は10分間にして溶液の温度を該温に上昇せしめ35°C, 50°C, 90°Cで羊毛のフォルマル化を行い然る後取出し0.5% NaHSO₃及び0.5% Na₂SO₃で各々20分間浸漬して遊離CH₂Oを除き水洗、乾燥した。かくフォルマル化した羊毛に就いてフォルムアルデハイド結合量、アルカリ溶解度、15% KOHに對する溶解速度¹⁰⁾、アルカリによる溶解度曲線、硫黄損失量、種々のpHを有する緩衝溶液による溶解度、水煮試験、縮絨性、弾性回復率等に就いてしらべもつて羊毛の改質強化の程度を判定した。

3. HMTA の濃度及びフォルマル化温度と CH₂O 結合量並びにアルカリ溶解度との關係

種々の濃度の HMTA 水溶液をつくり、これに前記の如く添酸して35°Cで15時間、50°Cで6時間、90°Cで1時間それぞれフォルマル化したものに就いてアルカリ溶解度並びにCH₂O結合量¹²⁾を測定した。その結果はFig. 1に示す通りである。

Fig. 1 Influence of temperature and concentration of hexamethylene tetramine on the combined formaldehyde and alkali solubility.

Fig. 1より考察するとフォルマル化の温度が高い程CH₂Oの結合量が多くなり、それと共にアルカリ溶解度は小となつて今日迄何人もが得なかつた1.0~2.0%のアルカリ溶解度を容易に得ることに成功した。又HMTAの濃度が0.6%附近より増加してもCH₂Oの

結合量もアルカリ溶解度も大した変化がなくなる。温度が異なっても 0.6% の濃度限界には變りがない。従つてフォルマル化の温度の上昇はこの平衡状態に到達するための時間の短縮に有効となるわけである。以上によつて CH_2O 結合量とアルカリ溶解度との間には明らかに密接なる相関關係が存在することがわかる。

4. フォルマル化時間及び同温度と溶解速度（溶解時間）及びアルカリ溶解度との關係

HMTA の濃度は凡て 1% 水溶液とし 35°C の場合のみは硫酸を添加し 50°C 及び 90°C は酢酸を添加して種々の時間フォルマル化を行つた。得たサンプルにつきアルカリ溶解速度とアルカリ溶解度とをしらべた。前者は 15% KOH 水溶液を用い、溶比 1:150 で 60°C に於ける溶解時間をしらべた。その結果は Fig. 2 に見る通りである。

Fig. 2 Influence of formalizing time on the alkali solubility and alkali dissolution velocity.

Fig. 2 より次の事が考察される。即ちフォルマル化の温度が高ければ高い程反應の終結は早く 90°C では 35~45 分で完了するに反し 35°C では 12 時間もかかる。又アルカリ溶解度とアルカリ溶解時間とは反比例的な關係を示し、アルカリ溶解度は最小約 1.5% 前後に迄下降せしめ得た。

5. アルカリ溶解度の時間的影響

フォルマル化羊毛の耐アルカリ性は 0.1 N NaOH で 65°C, 1 時間, 溶比 1:100 で處理してその溶解度をもつて標準としているがこの際 1 時間のみならず更にもつと永くアルカリ處理すれば溶解度は如何に變化

するかをしらべてみた。試料は凡て 1% HMTA 水溶液で 90°C で 45 分間フォルマル化したものである。その結果を示せば Fig. 3 に示した通りである。

Fig. 3. Weight loss caused by alkali solubility (0.1 N NaOH, 65°C)

Fig. 4 Loss of sulfur by alkali treatment (0.1 N NaOH, 65°C)

Fig. 3 により HMTA によるフォルマル化羊毛は未處理羊毛に比して耐アルカリ性が著るしく改善された事がわかる。

同じくアルカリ溶解度の測定と並んでアルカリ可溶性硫黄の定量¹⁾を実施してアルカリ處理時間と硫黄損失量との關係をしらべて見た。その結果を圖示すれば Fig. 4 に示した通りとなつた。

Fig. 4 より次の事が考察される。即ち未処理羊毛は 0.1 N NaOH で 65°C で 2 ~ 3 時間処理すれば約 50 % の硫黄が溶出してそれ以上時間を増しても硫黄の損失量に大した変化が認められぬが、ホルマル化羊毛は硫黄の損失が 35 ~ 40 % に止まつてそれ以上処理時間を増加しても増加しない事である。これは約 10 % の硫黄(羊毛中の全硫黄を 100 % として)が HMTA によるホルマル化によつて耐アルカリ性の化学構造に改質強化された事を示す。

6. 水煮試験 (Boiling Test)

HMTA 1 % 溶液, 90°C で 45 分間ホルマル化した羊毛を蒸留水にて 30 ~ 120 分間煮沸した際のホルムアルデハイドの結合量の減少状況をしらべて見た。その際の結果は Table. 1 に示した通りである。

Table 1 Results of boiling test of HMTA treated sample

Time of boiling (min.)	0	30	60	120
CH ₂ O combined (%)	1.12	0.79	0.52	0.43

Table 1 によれば HMTA によるホルマル化羊毛はこれを水煮 1 時間行えばホルムアルデハイド結合量は半減し 2 時間水煮すれば 1/3 に減少することがわかる。

7. 種々の pH の緩衝溶液処理と CH₂O 結合量並びにアルカリ溶解速度との関係

(1) CH₂O 結合量変化

HMTA による最良ホルマル化羊毛をあらかじめ 90°C に保つた冷却器付フラスコの緩衝溶液に入れ 30 分間処理した後取出し水洗乾燥した後 CH₂O 結合量を定量した。その結果は Table 2 に見る通りである。但し緩衝液は McIlvaine。

Table 2 CH₂O left combined after treated with buffer solutions having different pH, at 90°C, 30 min. (Buffer : McIlvaine)

pH of buffer	untreated	2.2	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.2
CH ₂ O combined (%)	1.12	0.34	0.37	0.42	0.50	0.52	0.69	0.82	0.89

Table 2 によつてこのホルマル化羊毛は耐アルカリ性は大きであるが、耐酸性は比較的小なることを知る。

(2) アルカリ溶解速度

(1) の場合におけると同様種々の pH の緩衝溶液 (但し pH 2 以下は Clask-Lub の HCl-KCl, pH 9.2 以上は Kolthoff-Vleeschouwer の Borax-Na₂CO₃, 他はすべて McIlvaine) で 90°C で 30 分間処理した試料について 15 % KOH 溶液に対する溶解時間を測定した。その結果は Fig. 5 に示した通りである。

Fig. 5 Alkali dissolution velocity influenced by treatment with different pH buffer solutions (90°C, 30 min.)

Fig. 5 によつてアルカリ溶解速度は酸性側に於いては未処理もホルマル化羊毛も殆んど變らぬが中性附近よりアルカリ側に於いては未処理よりも遙かに多くの溶解時間を要することがわかる。即ち HMTA によるホルマル化羊毛は耐アルカリ性の改善強化には大いに効果があるが耐酸性の改質強化には餘り効果がない事がわかる。この事は従来多くの人々がフォルマリンによるホルマル化を行つた羊毛に就いてしらべた結果と同一傾向である。

8. 縮絨性

中細の白色梳毛糸約 2 m をとりこれの一端に錘 1 g をかけてその長さを正確に測定する方法によつて HMTA による最良ホルマル化処理を行つた毛糸について 0.1 N NaOH, 65°C, 1 時間処理並びに 1 % マルセル石鹼液 65°C, 1 時間収縮処理を行つた後、その長さを測定してそれより収縮率を算定した。その實驗結果は Table 3 に示した通りである。

Table 3 によつて HMTA によりホルマル化を行えば羊毛の防縮性が著るしく増強される事並びに縮絨性の減少する事がわかる。本法によつて防縮加工を行えばクロリネーションの場合の如く黄褐色を招くおそれが全然ないので充分實用化の可能性はある。但しその際耐酸性に比較的小なる事を忘れてはならぬ。

Table 3 Shrinkage tests

Shrinkage test	Shrinkage (%)	
	Untreated	Treated
0.1 N NaOH, 65°C, 1 hr.	11.5~15.0	1.5~2.5
1 % Soap, 65°C, 1 hr.	4~6	1~2.5

Note : Untreated sample turned yellow and harsh but treated one showed no remarkable change after shrinkage tests.

Table 4 Elastic recovery of modified wool

Load	Total elongation		Constant elongation		Elastic Recovery	
	untreated	treated	untreated	treated	untreated	treated
5 g	4.34 %	4.32 %	1.27 %	1.54 %	70.7 %	64.3 %
10 g	11.69 %	8.38 %	5.19 %	3.14 %	55.6 %	62.1 %

は5gの荷重の際は未処理区よりも悪いが荷重が増して10gになると未処理羊毛よりも遙かに良好となる。即ち HMTA によるフォルマル化羊毛の弾性回復率はたとえ荷重が増加しようとも大した変化を來たさぬ事が特長である。この原因はフォルマル化によつて羊毛ケラチン分子間に架橋結合が増加した事に存すると考える。

10. 考 察

本報告による實驗に於いて HMTA によるフォルマル化に際してはこれに加えるべき酸としては主として酢酸を用いて活性のフォルムアルデハイドの發生を計つたのである。元來 HMTA 水溶液の分解は水素イオン濃度が大なる程、温度が高い程甚だしく反對に水酸イオンやフォルムアルデハイドの存在によつて抑制されるものである。この意味からすれば HMTA によるフォルマル化を行うには酢酸の如き有機酸よりも無機酸を使用の方が効果が大である筈である。然しながら無機の強酸を高温で使用すると羊毛のフェルト化と脆化が起きるので仕方なく 35°C の如き低温で長時間を要してフォルマル化を行わねばならぬ。一方有機酸たる酢酸を1%の HMTA の水溶液に理論數の1.5倍添加すれば pH は約 2.8 となり 90°C に加熱してもフェルト化せず、又發生した活性フォルムアルデハイドはその場で直ちに羊毛ケラチンの架橋結合形成に参加するのでフォルムアルデハイド生成反應は終結迄繼續してフォルマル化反應が徹底的に行われる事になる。事實われわれが得たアルカリ溶解度の數字は從

9. 彈 性 的 性 質

HMTA によるフォルマル化羊毛の彈性的性質は如何に改良されるかを次の方法でしらべた。即ち KS 式セニメーターを用い單纖維 150 本を一群となし弾性回復率を求めた。但し一群の羊毛纖維は顯微鏡を利用してできるだけ太さの似たものを集めた。その實驗結果を示せば Table 4 の通りとなつた。

Table 4 によればフォルマル化羊毛の弾性回復率

來 Harris⁽¹⁾ 一派の得たそれよりも遙かに小にして常に2%以下の値を示すのである。この事は羊毛をフォルマリンを用いて如何なる條件の下にフォルマル化しても HMTA に添酸加熱して生じた活性フォルムアルデハイドをその場でフォルマル化に利用するという本研究成果には遠く及ばぬ事を證して餘りあるというべきであろう。

11. 結 論

羊毛の天然の性質を化學的に改質強化せんとして先ず HMTA の酸性液で羊毛を加熱することによつて生じた活性フォルムアルデハイドを利用して羊毛のフォルマル化による改質強化の有様をしらべて見た。その研究成果を總括すれば次の如くなる。

(1) HMTA の 0.6~1.0 % 水溶液に酢酸を理論量の1.5倍量添加して 90°C で 45 分間羊毛を加熱 (浴比 1:100) してフォルマル化すれば CH_2O 結合量最大となりアルカリ溶解度が最小 (未処理 12.3%, 本処理 1.55%) となるので、この處理條件をもつて最良のフォルマル化反應と決定した。

(2) アルカリ溶解度とアルカリ溶解時間との間には反比例的關係が存在すること、單にアルカリ溶解度が少なくなるのみならず、その際の硫黃の損失量も少なくなつた。

(3) 本法による改質強化羊毛はアルカリには極めて強いが酸には比較的弱いのが缺點であることを種々の pH を有する緩衝溶液で煮沸してフォルムアルデハイド結合量をしらべ、又アルカリ溶解速度をしらべるこ

とによつて確認した。

(4) 本法によるフォルマル化羊毛は著しく防縮性を帯びて来るので、防縮加工の一方法として推奨できる。又弾性回復率も改善される。

(5) 以上 HMTA の酸性溶液によるフォルマル化によつて羊毛の諸性質は著るしく改善されたが、その原因は羊毛ケラチン分子の側鎖間にフォルムアルデハイドのメチレン基を仲介とした架橋結合が数多形成された事に存在する。

以上の研究は昭和28年6月1日繊維學會春期發表會(東京)において公表した。なお研究材料は東洋紡績三重製絨工場長今井正氏の御好意により與えられたもので厚く感謝する。

文 献

- 1) D. R. P. 144,485 (1901), 146,845 (1903)
- 2) S. R. Trotman, E. R. Trotman & Brown ; *J. Soc. Dyers & Col.*, 44, 49 (1928), *J. Soc. Chem. Ind.*, 50, 463 T (1931)

- 3) J. B. Speakman ; *J. Text. Inst.*, 17, 457 T (1926)
- 4) M. Harris, A. E. Brown & L.R. Hornstein; *Text. Research J.*, 21, 222 (1951)
- 5) P. Alexander, D. Carter & K. G. Johnson; *Biochem. J.*, 48, 435 (1951)
- 6) W. Kirst; *Melliand Textilber.*, 28, 169, 314, 394 (1947)
- 7) 坂口育三, 奥正巳 ; 本誌, 8, 226, 285 (1952)
- 8) H. W. Jones & H.P. Lundgren; *Text. Research J.*, 21, 620 (1951)
- 9) U. S. P. 2,441,859 (1948)
- 10) August Chwala ; *Textilhilfsmittel* p. 223, (1939) Julius Springer
- 11) A. E. Brown & M. Harris ; *Ind. Eng. Cnem.*, 40, 316 (1948)
- 12) 奥正巳著, セリシン定着編, 342~344頁, (昭和16) 紡織雜誌社發行

第2報 脂付羊毛の Hexamethylene tetramine 處理並びに

これが洗化炭効果に及ぼす影響

1. 緒 言

脂付羊毛 (Greasy wool) を石鹼及びソーダ溶液によつて洗滌する一般洗毛法に於ては羊毛は洗滌液のアルカリ性のために損傷を蒙るし、更にこれが化炭工程を経る時は硫酸の作用によつて更に一層損傷を蒙ることは衆知の事實である。著者等は既に Scoured wool に對して Hexamethylene tetramine (略字 HMTA) の酸性溶液を溫時作用せしめる事によつて羊毛の耐アルカリ性その他の諸性質を著しく改良強化せしめる事に成功してその研究結果を第1報に報告したところであるが、今回は洗毛前の Greasy wool に對して豫めこれを耐アルカリ性に改質強化してもつてその後の洗毛、化炭工程中における羊毛の損傷を極力少なからしめんと目的をもつて本研究に着手した次第である。しかも HMTA と界面活性劑との併用によつてあわよくば洗毛と強化とを同時に達成せんと欲してはばその目的を遂げることができたのでここにその研究結果を報告する。

2. 研究材料及び研究方法

供試材料としては濠州産コリデール羊毛 (50'~60'S) の脂付羊毛 (Grease 含量 14.95%) を用いてこれを 100 倍量の 45°C の温水で 30 分間 2 回處理し、次で 35°C のぬるま湯で 10 分間水洗し、更に 5 分間冷水洗して脱水風乾し、同時に夾雜物は極力除去したものを充當した。研究方法としては上記の研究材料羊毛の一定量をとつて第1報に示したと同様な方法で HMTA によつてフォルマル化を行つた。但しその際浸透並びに Grease の乳化を促進する目的をもつて nonion や anion active の界面活性劑を適宜併用した。かく處理した羊毛についてアルカリ溶解度、アルカリ溶解速度、Grease 含有量をしらべ又普通の精練羊毛を HMTA 處理してこれを硫酸化炭に附した場合のアルカリ溶解度並びに同溶解速度をしらべた。

3. HMTA による脂付羊毛のフォルマル化温度とフォルマル化時間並びにアルカリ溶解速度との關係

脂付羊毛を第1報と同じく 1% の HMTA の酢酸性溶液で、35°C、50°C、90°C の各温度で種々の時間フォルマル化を行つた。但しこれに nonion として