文 献

- (1) 曾根, 平林, 桜田 高分子化学 10, 279 (昭 28)
- (2) Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. S. 185 (1938)
- (3) 類似現象として例えば
K. H. Meyer, A. J. A. van der Wijk, W. Gordon & C. Haselbach; *Trans Faraday Soc.*, 48, p 669 (1952)

(昭和 30 年 1 月 24 日 受理)

羊毛纖維の鹽素化に関する研究

第 2 報 次亞鹽素酸ソーダ處理における羊毛纖維の物理的性質の變化

東京工業大學 別 宮 不 二 雄

STUDY ON CHLORINATION OF WOOL FIBERS.(II) SOME MECHANICAL PROPERTIES OF CHLORINATED WOOL FIBERS.

By Fujio Bekku

The relations between the chlorination process and some mechanical properties of treated wool fibers is discussed under the same conditions as reported in(I). Results obtained are as follows; (a) Although decrease of finess and loss of weight have a proportional relation, dissolution takes place not only on surface, but in inner part of fibers. (b) Stress for extension per unit area drops gradually in accordance to proceeding of modification, and it has a proportional relation with reduction of cystine linkages. Consequently, reduction of cystine linkages is the most responsible factor in dropping the stress. (c) Drop in breaking strength has more remarkable tendency in wet state than when dry. (d) Both elastic recovery and resilience of wool fibers do not change by chlorination, and therefore the elastic properties are not responsible for unshrinkability in chlorination, except that of scales ascertainable by frictional properties.

(Received 24, 1, 1955)

1. 緒 言

羊毛が鹽素化において受ける化學的變化については幾多の研究があり、筆者も第1報¹⁾において NaClO を用いた場合 (pH 5.0, 常溫) における反應速度について考察し、更に實質的變化の一部について検討を行った。しかしこの處理による物理的性質の變化は、表面状態に関する研究 (例えば摩擦係数の變化^{2), 3), 4)}, Allwörden 反應^{5), 6)}, 顯微鏡的觀察⁷⁾) 以外は吸水性の増加, 強伸度の減少等の事を定性的に認めているのみで、詳細な研究が案外乏しい。本邦においては、中原、田中兩氏⁸⁾ が、 NaClO , Ca(OCl)_2 處理における強伸度を比較し、更に M. Harris⁹⁾ 等が防縮機構解明の爲の一實驗として鹽素化羊毛のレジリエンスを測定している程度である。

筆者は第1報と同じ條件で程度の異なる鹽素化處理を行つた試料について、先ず太さの減少と重量減少を測定して羊毛繊維の侵蝕の様相について推定し、乾濕強伸度、弾性回復、及びレジリエンス等の弾性的性質を求めて羊毛の内部構造の變化との關係を考察し、更にそれらと防縮機構との關係についても検討を行った。なお、本報においては實驗を容易にする爲に 45'S リンカーン羊毛を用いたが、その av.Cl の消費量と重量減少との關係はほぼ同じであつた。

2. 實驗結果とその考察

a. 繊維の太さの變化

鹽素化により羊毛は溶解するが、その過程を見る一

助として斷面積の變化を見た。第1圖のような有効鹽素の吸収量と重量減少を示す試料の太さを顯微鏡で測定し、斷面積を圓形と假定して計算した。各々の數値は1本 (試長 50mm) について5カ所、50本の測定値の平均である。第2圖は全體の重量損失とその斷面積 (無處理を100とした數値) との關係が直線的關係になることを示しているが、更に次の考察が可能と思われる。

即ち纖維が羊毛の外側から順次溶解するものとするれば 10%, 20%, 40% の重量減少に對して斷面積は 100 から 90, 80, 60 と減少すべきであるが、實際にはその減少率は少ない。これは鹽素化處理が纖維内部にも浸透し、纖維の外側部のみならず、内部も同時に溶出することを暗示するものである。これはすでに Herzog⁶⁾ が染料の浸透度により、又 M. Harris⁹⁾ 等が Ca(OCl)_2 の酸性處理による處理羊毛の諸性質の變化からそれぞれ推定しているところでもある。

b. 強伸度曲線及び切斷強伸度

鹽素化により羊毛の強伸度が變化することは周知のことであるが、これは纖維が溶解して細くなるのみならず、a. にのべた内部からの溶出による事實上の有効斷面積の減少、シスチン結合の切斷及び主鎖の劣化が考えられる。この點を解析する爲に先ず試長 50mm の試料につい $18 \pm 1^\circ\text{C}$, $57 \pm 3\%$ R.H. の空氣中で 0.25mm/sec の引張速度で強伸度曲線を畫かせた。(第3圖)

カーブに付記して數字は av.Cl の吸収量 (羊毛重量に對する%) である。水中におけるカーブは省略したが、乾濕共にその處理の如何に拘らず羊毛個有の強伸度曲線は消失しない。應力はその單位を kg/mm^2 として單位斷面積當りのものを求めたにも拘らずカーブが

Fig. 3

下つて行くのはさきにのべた3つの原因に基づくものと考え、10%の伸長における應力とa.に求めた見かけの断面積との関係を求めたところ第4圖の如くになった。

Fig. 4

この應力は見かけの断面積の減少と共に減少して行くが、それが次第に一定値に接近する様相は、有効断面積の減少や主鎖の劣化が少くとも第二次的な因子であることを思わせる。そして本圖が第1報の第7圖

(av.Cl の吸収量と処理羊毛中のシスチン含有量との関係を示す)のカーブと極めて類似しており、更に處理羊毛に於いて切断したシスチンの量と應力との関係(第5圖)が直線関係をもつことから考察すると、シスチン結合の切断が應力の減少の主因となつているものとみなされる。

Fig. 5

第6圖は av.Cl の吸収量と處理羊毛の切断点における強伸度であり、極めて常識的な結果を示しているが、濕潤時における低下率が著しいことが特に注目される。

Fig. 6

縮充の理論によれば、繊維の變形がその根本的要因であり、M. Harris¹²⁾等は種々の媒質中で羊毛繊維を引張つた場合の仕事量(一定の伸長における應力)の大きいもの程縮充し難くなることを示しているし、筆者等¹⁰⁾も尿素-ホルマリン樹脂加工の研究において同様な考察を行つた。本實驗結果の如く、變形に對する抵抗力が減少するという事は、防縮という見地からは

むしろ逆な因子ということになる。しかし水中における柔軟性が增大する爲に繊維が屈曲することが多くなり、従つて繊維相互の移動やからみ合いの機会が少なくなつて防縮効果に寄與することも考えられる。

c. 伸長弾性度及びレジリエンス

處理羊毛の弾性的變化が羊毛の防縮効果に關係することは主として Speakman^{10), 11)} 等が主張する所であるが、鹽素化羊毛に關する検討は充分ではない。M. Harris¹²⁾ 等は H_2O , HCl , KCl , 及び $HCl+KCl$ の各種の媒質中における羊毛の種々の弾性的性質を測定してそれらの關係について考察し、更に有機溶媒を含めた廣範圍の媒質中でその媒質と、羊毛の弾性的性質と、羊毛トップの縮充率との關係を検討し¹³⁾、その結果伸長弾性度が大きい程縮充し易く、レジリエンスと縮充とは直線的關係をもつて増加することを示している。

そこで未處理、及び3種の處理羊毛(1, 2, 3)について水中(20~22°C)において0.25mm/secの引張速度で各種の伸長を與え、直ちに徐重した時の伸長弾性度(%)を求めた。

第 1 表

試料 \ 伸長 (%)	5	10	20	30	40
無處理	100	100	97.9	96.1	94.0
1	100	100	98.0	95.9	94.1
2	100	100	97.8	96.0	93.9
3	100	100	97.8	95.8	94.0

第1表に示した如く、同一媒質中(水)においては鹽素化により伸長弾性度は無處理のものと變らず、極端に大きな伸長を與えぬ限り殆んど原長に戻り、従つて防縮効果とは關係ないことを認めた。

次に同様にしてヒステレシスカーブを書き、そのレジリエンスを求めたところ、第2表の如く處理による差を認めず、伸長弾性度の場合と同様の結論に至つた。

第 2 表

試料 \ 伸長 (%)	5	10	20	30	40
無處理	50	52	50	50	48
1	51	51	51	51	52
2	50	54	51	51	49
3	50	53	52	53	51

以上の實驗結果から、鹽素化處理による羊毛繊維の弾性的性質の變化は殆んど防縮に寄與しないことが分

る。表面の摩擦係数の變化は表皮層のシスチン橋の切断による弾性度の變化に基づくといわれているが、これとても單に第3圖におけると同様な意味の外力に対する抵抗力の低下にすぎない。そこで一つの注目すべき因子である D.F.C. を20°Cの水中においてライダー法(ライダーは0.2grの眞鍮)で測定すると、第3表の如くその有意差を認めることができ、鹽素化處理における D.F.E. の防縮効果における主體性を確認する結果となつた。

第 3 表

	摩擦係數(μ_1)	摩擦係數(μ_2)	D. F. C. ($\mu_2 - \mu_1$)
無處理	0.191	0.211	0.020
1	0.170	0.188	0.018
2	0.199	0.211	0.012
3	0.245	0.252	0.007

但し、 μ_1 ……根元から先端へ

μ_2 ……先端から根元へ

M. Harris 等の測定⁸⁾によると、鹽素化處理の如何にかかわらず、水中における羊毛繊維のレジリエンスは50%であり、D.F.C.は處理により順次低下しているが、この點に關しては本研究結果は完全な一致を示している。

結局、鹽素化處理はその効果の點において羊毛繊維の表面構造の變化にのみその主體をおくべきであり、工業的には M. Harris 等の提唱する¹⁴⁾ 高濃度の鹽素化液を短時間作用させる方法等もその一法と考える。

3. 總 括

次亞鹽素酸ソーダの弱酸性溶液による鹽素化處理における羊毛繊維の物理的性質の變化を實驗的に解析して次の如き結論を得た。

(a) 羊毛繊維は處理により細くなるが、斷面積の減少と全體の重量減少とは直線的關係を示す。又繊維はその外側部のみならず、その内部からも溶出し、所謂實質的な斷面積は見かけの斷面積の減少より著しいことを認めた。

(b) 處理羊毛の強伸度曲線は應力の單位を kg/mm^2 にとり、單位斷面積當りのものを求めたに拘らず低下の傾向を示す。應力の減少と處理による改質度との關係は、處理羊毛中の殘留シスチンと後者との關係の如く下降するカーブが次第に一定値に近づく傾向を示し、兩カーブはその軌を一にしている。又處理羊毛中にお

いて切断したシスチン結合と10%の伸長に要する應力とは直線的関係をもつ。これらの結果から、應力の減少は實質的断面積の減少や主鎖の強力低下も無視できないとしても、シスチン結合の切断がその主原因であると考えた。

(c) 切断強力は處理の程度に應じて直線的に低下するが、その傾向は濕潤時において著しかつた。切断伸度も乾濕共に低下するが、それは初期において比較的著しく次第に緩くなる。

(d) 水中における羊毛纖維の伸長彈性率、及びレジリエンスは處理によつて變化しなかつた。従つて鹽素化處理による羊毛纖維の彈性的性質の變化は、スケール部分のそれ(濕潤時における柔軟化)を除いては防縮効果に關與しないことを知り、更に D.F.C. の測定により鹽素化による防縮効果がその表面の改質のみにその主體性を有することを確かめた。

(付記) 本研究に終始御指導を賜つた東工大東助教授、實驗の一部を援助された伊藤徳子、玉田實兩氏に深甚なる謝意を捧げる。

文 献

- 1) P. Alexander, *J. Soc. Dyers & Col.*, 66, 349 (1950)
- 2) M. Lipson, *J. Soc. Dyers & Col.*, 62, 29(1946)
- 3) A.M. Sookne, H. Bogaty, & M. Harris; *Text. Res. J.*, 21, 827 (1951)
- 4) J.B. Speakman; *J. Text. Inst.*, 17, 607(1926)
- 5) J. Lindberg, *Text. Res. J.*, 19, 43 (1949)
- 6) 例え R.L. Elliott & B. Manogue, *J. Soc. Dyers & Col.*, 68, 12 (1952)
- 7) 中原虎男, 田中耕一, 織工誌 1, 279 (1935)
- 8) Herzog, *J. Soc. Dyers & Col.*, 42, 362(1926)
- 9) D. Frishman, A.L. Smith, & M. Harris; *Text. Res. J.*, 16, 160 (1946)
- 10) W.T. Liu, J.B. Speakman, & P.E. King, *J. Soc. Dyers & Col.*, 55, 183 (1939)
- 11) P. Alexander, D. Carter, & C. Earland, *J. Soc. Dyers & Col.*, 67, 23 (1951)
- 12) H. Bogaty, A.M. Sookne, & M. Harris; *Text. Res. J.*, 21, 479 (1951)
- 13) H. Bogaty, A.M. Sookne, & M. Harris; *Text. Res. J.*, 21, 822 (1951)
- 14) D. Frishman & M. Harris; *Am. Dyest. Reprtr.*, 43, 174 (1954)
- 15) 別宮不二雄, 織學誌 10, 367 (1954)
- 16) 東昇, 別宮不二雄, 織學誌 8, 127 (1952)

報 文 投 稿 者 に お 願 い

- (1) 報文、資料を投稿する場合は必ず本學會所定の原稿用紙をお使い下さい。
- (2) 報文に添附する圖面は白紙(淡青色の方眼紙に限り差支えありません)にていねいに濃くすみ書きして下さい。圖面の大きさは横 6 糎又は 12 糎に縮尺できるようこの寸法の 2 倍位にすなわち 12 糎又は 24 糎位に線の太さを考えてかいて下さい。勿論圖面の中の説明の文字もこれに従つて大きく太く書いて下さい。

また圖面(又は寫眞)の小さいものは原稿用紙の裏側(白い方)に貼りつけて下さい。

- (3) 英文の抄録はなるべくタイプライターを使つて一行おきに書いて下さい。手でかく場合はブロックレター(englishの如く)で一行おきにかいて下さい。

英文抄録には必ず和文の抄録も同時に添附して下さい。