(昭和31年5月31日受理)

羊毛のアルカリ溶解度に及ぼす電解質の影響

信州大学繊維学部 清水 周

神戸大学工学部 奥 正 巳

THE EFFECT OF ELECTROLYTES ON ALKALI SOLUBILITY OF WOOL

By Itaru Shimizu

(Faculty of Textile, Shinshu University, Ueda, Japan)

By Masami Oku

(Faculty of Engineering, Kobe University, Kobe, Japan)

- 1) The solubility of wool has been studied in 0.1 N NaOH and 0.1 N KOH at 65°C each containing NaCl, KCl, KBr, KI, KNO₃, NaNO₃, K₂SO₄, or Na₂SO₄. The solvent power of electrolytes is stronger in its relatively lower concentration and maximum solubility almost depends on Hofmeister's series. But when NaOH contains NaCl, Na₂SO₄, or NaNO₃ and KOH contains NaCl, KCl or Na₂SO₄, the solubility of wool is less than that in the absence of these electrolytes.
- 2) When ionic strength is below 1.8, the solubility of wool with alkali containing some electrolytes may be satisfactorily described in terms of the empirical equation;

$$\log S = \log S_0 + K_1 \sqrt{\mu} - K_0 \mu$$

where S is the solubility, S_0 the solubility in the absence of electrolytes and K_1 , K_0 is constant.

(Received 31. 5. 1956)

緒 言

塩類は一般に程度の差こそあれ、水溶液中で電離し、イオンとして存在し、一方蛋白質も多数の正負の荷電をもった多極性イオンであるため両者の間には静電力に基づく微妙な相互関係が存在することは当然である。

蛋白質に対する塩類の作用に関する研究は非常に古くから、極めて多くなされ、Hofmeister¹⁾は卵白ゾルに種々の塩類を加え、混濁を起すに足る量を比較し、いわゆる Hofmeister 系列を見出し、Cohn²⁾らは少量のアルカリの存在におけるカゼインの溶解度がアルカリの濃度と直接比例し、これより関係式を導いた。Green³⁾はこの式を更に一般化するとともにアルカリ性側では一定の pH において溶解度は電解質の添加により増大することを示した。また、Büchner⁴⁾はイオンのリオトロプ数はゼラチンの溶解度、膨潤および粘度との間には直線の関係があるとした。しかし、羊毛の如き硬蛋白は水および塩類に不溶であるためか表

題の如き研究は全く見当たらない。

羊毛の化学的性質を調べる一方法としてアルカリ溶解度測定法がある。この方法は強アルカリ性であるため羊毛蛋白は均一に溶解するのではなく、分解を伴って溶解するのである。

本研究はどのようにアルカリにより分解溶解する際に電解質の存在が如何に溶解度に影響するかを調査したもので、その結果、電解質の種類によってそれぞれ異った挙動を示し、その多くのものはその量が増すに従って溶解度も増し、ある濃度で最大となり、それより高濃度になるに従い溶解度が低下する傾向がみられ、諸賢の得られた結果に一致する。

試料および実験方法

1. 試料： 濠州産メリノ60¹⁸を水で可溶性物質を除き、風乾後トリクロロエチレンで脱脂したものを試料とした。

2. 実験方法： アルカリ溶解度測定法は Harris 氏法⁵⁾によった。

すなわち、0.5gの羊毛を50ccの0.1N NaOHで65°C、1時間処理して直ちに氷および水で冷却し、重量既知の東洋濾紙No.54により濾過し、アルカリ分が殆んど消失するまで繰返し水で浸出し、次いで約0.01%酢酸で微酸性となし、再び水で浸出し酸分を除き乾燥せしめて恒量を得、その損失量を算出し処理前の重量に対する比を以て溶解度とした。0.1N KOHの場合も全く同様である。

塩類添加の際には50ccのアルカリ溶液に一定量の塩類を加え、振盪溶解し、一定温度にいたって羊毛を投入し、1時間処理後塩類のイオンのなくなるまで濾過浸出し以下アルカリの場合と同様に操作して溶解度を求めた。

実験結果および考察

1. 電解質の濃度と溶解度

0.1N NaOH および 0.1N KOH 溶液に電解質を加えた時の溶解度とイオン強度との関係を図示すれば Fig.1. および Fig.2 の通りである。

Fig. 1. Relation between the solubility of wool in NaOH containing various electrolytes and its ionic strength (μ)

Fig. 2. Relation between the solubility of wool in KOH containing various electrolytes and its ionic strength (μ)

Fig.1 と Fig.2 を比較してみると、NaOH+電解質の場合には溶解度の最大がイオン強度0.7~1.3の範囲にあるに比し、KOH+電解質の場合には0.4~0.9の間にあって後者の方が溶解度を最大にする濃度範囲を小なる方へ移動せしめる。その溶解度の最大値はKIの場合には殆んど変らないが他の電解質の場合には何れもNaOH+電解質の場合よりもやや少ない溶解度を示している。

溶解度を最大にするイオン強度よりも更に濃度が増すにつれNaOHの場合にはKOHの場合よりも溶解度におよぼす影響が緩徐であって、イオン強度3における溶解度が無処理のそれよりも大なるものは前者の場合にはKI、KNO₃およびKBrであるが、後者の場合にはKIただ1つである。これは使用した塩類の多くがカリ塩であるためこのような現象になったのではないと思われる。そして更に濃度が高まるにおよんで遂に溶解度は一定となる。

溶解度を最大にするアニオンの系列はI>Br>NO₃>Cl>SO₄の如くなり、全くホッフマイスター系列に

従う。しかし NaOH 溶液中における NaNO_3 , Na_2SO_4 および NaCl と KOH 溶液中における Na_2SO_4 , KCl および NaCl は如何に稀薄溶液でも無添加の時の溶解度よりも高めることはなく、前者の 3 種および後者の Na_2SO_4 および KCl はイオン強度の増大とともにある点まで殆んど直線の関係をもって溶解度を減少する。

2. 溶解現象の実験式

Debye-Hückel は蛋白質の電解質による溶解現象を説明するのに

$$-\log \gamma = \log S - \log S_0 \\ = 0.5 Z_1 Z_2 \sqrt{\mu} / (1 + A \sqrt{\mu}) - K_s \mu \dots (1)$$

を示した。ここに γ は活動度係数、 S および S_0 は電解質添加および無添加の際の溶解度、 μ はイオン強度、 $Z_1 Z_2$ は原子価型による恒数、 K_s は塩析常数、 A は常数である。

Green³⁾ は上式を応用してヘモグロビンの溶解を表わすために

$$-\log \gamma = \log S - \log S_0 = K_i \sqrt{\mu} + K_0 \mu \dots (2)$$

を誘導した。ただし K_i および K_0 は常数、本実験におけるイオン強度と溶解度の関係は Green がヘモグロビンで得た結果と類似した傾向を有するため、氏の式をそのまま使ってみた。すなわち $\log S - K_i \sqrt{\mu} = 1.0969$ (KOH の場合は 1.1139) $- K_0 \mu \dots (3)$ となる。 $\log S - K_i \sqrt{\mu}$ と μ との関係を図示すれば Fig 3 および Fig 4 の通りである。ただしこの場合

Fig. 3. Relation between ionic strength and $\log S - \sqrt{\mu}$ (in NaOH)

Fig. 4. Relation between ionic strength and $\log S - \sqrt{\mu}$ (in KOH)

$K_i=1$ とする。

各種電解質の場合を全部図示すべきところであるが、図が煩雑となり、3 種のもののみを図示した。

Fig 3 および Fig 4 において羊毛の溶解度を増加せしめる塩類は殆んど完全に直線上に載る。しかしその適用される範囲は溶解度を最大にする濃度を越えたところ、すなわち約 1.8 のイオン強度以下である。アルカリ溶液中における塩類の羊毛に対する溶解作用は他の塩溶蛋白質のそれとはイオン強度約 1.8 以上においては少しく異なる。むしろその傾向は金丸氏⁶⁾ が絹フィブロインに対する電解質の作用を研究して得た電解質の濃度と膨潤の関係図に非常に類似している。また、もし塩析現象であるとして塩溶および塩析される蛋白について言われている $\log S = \beta' - K_s \mu$ に適用しても必ずしも満足されうる結果は得られない。

電解質添加により溶解度を減少せしめるような塩類を(3)式により描けば Fig. 3 および Fig. 4 より明らかなように多少彎曲した曲線を得る。

総 括

1) 羊毛の溶解度を各種電解質を含む 0.1N NaOH および 0.1N KOH によって調べた。その結果多くの塩類は適当量存在することによって羊毛の溶解度を増し、濃度が高くなるに従って溶解度を減少せしめる。しかし NaOH が NaCl, Na_2SO_4 あるいは NaNO_3 を

含む時および KOH が NaCl, KCl あるいは Na_2SO_4 を含む時は添加量の量に関係なく、加えない時の溶解度よりも低い。

2) イオン強度が約 1.8 以内の時は、数種の電解質による溶解度は次式で表わすことができる。

$$\log S = \log S_0 + K_1 \sqrt{\mu} + K_0 \mu$$

S および S_0 は電解質無添加および添加時における溶解度で K_1 および K_0 は恒数である。

文 献

- 1) Hofmeister; *Arch. exp. Path.*, 25, 13 (1888)
- 2) E. J. Cohn; *J. Gen. Physiol.*, 5, 521 (1922~23)
- 3) A. A. Green; *J. Biol. Chem.*, 93, 517 (1931), *ibid*, 95, 47 (1932)
- 4) Büchner; *Koll. Z.*, 75, 1 (1936)
- 5) M. Harris & A. L. Smith; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 17, 577 (1936)
- 6) 金丸 競, 新垣; 工化, 53, 261 (1950)

昭和32年度綿研委託研究課題

申 込 先 大阪市東区備後町3丁目8 綿業会館

財団 日本綿業技術研究所
法人

番号	研 究 課 題	説 明
1	カード・ウェップの品質向上に関する研究	①ネップの生成②繊維の切断③スライバ中の繊維の曲りなどを究明して、カードの最良運転条件を見つける。この際ノース・カロライナ大学で推奨している速度ゲージを参考にする。またテーカーイン、ガーネット・ワイヤーの針頭密度、テーカーイン下落物と品質の関係なども研究する。
2	カードのフラット・チェーンの研究	現在使われているチェーンは定期的に洗浄する必要があるが、この手数をはぶくことと、フラット針布の高低をなくするため、「かえり」防止のための表面処理について研究する。
3	練蓆機、粗紡機の高速度化の研究	3 オーバ4、メタリック・ローラなど、ドラフト機構は種々研究され改良されてスライバや粗糸の品質はよくなって来ている。また粗紡のラージ・パッケージ化も進み12吋リフト6吋フライヤが使われている。次の段階としては高速度化が問題になる。捲取部に限らず、ドラフト機構自体の高速度化も併せ考えることが必要である。
4	精紡機の速度と糸の品質との関係	精紡機の運転速度を広範囲に変えてみて、ローラの振れ、ローラ・ウェイトなどが糸質に如何に影響するかを調べる。
5	糸の毛羽に関する研究	精紡工程において、あらゆる角度から毛羽を究明し、撚数、コレクタなど種々の条件が毛羽に影響する度合を調べる。またこの毛羽を測定する合理的な方法を確立する。
6	管捲成形条件の研究	最近の捲返速度の向上に応じて、コイル数、コイルピッチ、径、チエースなどの管系成形条件と捲返速度との関係を研究把握する。
7	製織中の経糸張力変化を減少せしめる研究	製織中の経糸張力変化を±10%以内に収めて高速度化と同時に織物の品質の向上をはかる。
8	綿織物の手触りに関する研究	最近綿織物の品質向上のために各種の仕上加工が行われているが、この手触りについては現在全く熟練者の勘に頼っている状態である。適確な測定方法と測定器の考案が望まれる。
9	綿織物の染色性改善、特に酸性染料による可染性付与	綿織物をアリルクロロ・アセテートにて処理し、次いでトリメチルアミンをもって処理することによる酸性羊毛用染料にての綿織物の染色の研究。
10	綿織物のシルケット加工	種々の膨潤剤例えばアルカリ金属水酸化物、酸化銅アンモニア、硫酸塩等による綿織物の膨潤或は光沢の基礎研究を行い、シルケット加工の改善を行う。