(昭和 33 年 11 月 11 日 受理)

兎 毛 に 関 す る 研 究

第 XXVI 報 キャロット毛とモデル処理毛との伸長—荷重曲線の比較

東京都立大学工学部 岡 島 三 郎・池田佐喜男・水上喜七郎
工 業 化 学 科

STUDIES ON RABBIT FIBRES (XXVI)

COMPARISON OF THE STRESS-STRAIN CURVES OF THE CARROTTED
ANGORA RABBIT FIBRES AND THE VARIOUS MODIFIED FIBRES

By Saburo Okajima, Sakio Ikeda and Kishichiro Mizukami

(Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Fukazawa-Cho,
Setagaya-Ku, Tokyo, Japan)

- 1) Stress-strain curves of the carotted fibres at 20°, 35° and 50°C were compared and the difference among the three was but small.
- 2) In order to know the effects of the cystine and hydrogenbridges on the mechanical behaviors of the fibres, the stress-strain curve of an Ammonium-thioglycolate-treated fibre in the buffer solution was compared to those of the untreated fibres in 50 % urea and 50 % LiBr (containing 10⁻³ M Br₂ or more) solutions respectively. But the essential difference can not detected among their 30%-extension and recovery curves.
- 3) Therefore it is difficult to explain adequately the relation between the change in the shape of the stress-strain curves of the variously carotted fibres and the chemical reaction occurred during the treatment and induced some changes upon the molecular structure of the fibre.

(Received November 11, 1958)

1. 緒 言

Hg 系キャロット剤が兎毛となす化学反応はいろいろ予想される^{1~4)}。著者らはこれら反応の一知見を得るため、羊毛につき多くの学者がほぼ明らかにした反応剤と機械的性質変化の関係を利用し、2~3 の反応剤を選びアンゴラ兎毛に作用させ、キャロット毛の伸長—荷重曲線と比較した。まず一定キャロット剤を用い、低温では長時間高温では短時間処理し、重量増加をほぼ同一にした場合の伸張荷重曲線の型を比較し、ついで HNO₃ のみで処理した場合の挙動、シスチン橋を切断するといわれているチオグリコール酸塩の作用ペプチド鎖間の間隔を広げ水素橋を切断するといわれている尿素及び LiBr の濃溶液中での挙動を調べ考察した。これらの結果は動物繊維の複雑な物理的構造も関係するので、直ちに化学反応と結びつけることはできない。従って本報では幾つかの抽出試料についての定量的な挙動曲線より、示性曲線のほうが意味があると考え、従来著者らが示してきた機械的性質 (E_r , R_r , H_r , R_s)⁵⁾ の外に、荷重の単位を適当に選んだ処理毛の特性を解りやすくモデル化した特性曲線につき述べる。

2. キャロット毛の伸張挙動

Hg(NO₃)₂-HNO₃ 系キャロット剤を用いた場合の機械的性質変化は、Hg(NO₃)₂、浸せき温度及び時間が增大するとその効果が大きくなることを前報で述べた⁶⁾。ついで Hg(NO₃)₂-HNO₃-NaNO₂ 系キャロット剤処理による兎毛重量増加の実験で⁷⁾、HNO₃、NaNO₂、浸せき温度、浸せき時間が增大すると重量が増加する(反応が増進するとみて大差ない)ことを知った。しかるに3成分系キャロット剤処理での機械的性質変化の実験で⁸⁾、浸せき温度を変えて浸せき時間(水準)を等しくした場合、機械的性質の改変は NaNO₂ と浸せき温度によることが知られ、浸せき時間によらないことが知られた。浸せき時間が長くなると重量増加が大きくなるのに機械的性質が誤差範囲において変わらないのは、これらの間に関係が少ないように思われる。ここでは浸せき温度にかかわらず浸せき時間を同水準にしているので、高温(50°C)のものはたとえ短時間(10 分)でも時間は十分であり、低温(20°C)のものは、たとえ長時間(50 分)でも不十分であり、1つの温度におけるこの程度の時間差(10~50 分)では時間の相違による効果が現われず、温度の差に

よる重量増加のための効果のみがでてきたものと考えられる。ところが、時間の水準を変えて高温 (50°C) では短時間 (2~10分), 低温 (20°C) では長時間 (1~9時間) 処理し, 重量増加の程度を各温度ともほぼ同じにした場合においても, 機械的性質は時間によらない結果がでた (この実験では温度による効果は E_r についてのみ現われたが, これは第1表にみるごとく, 重量増加がほぼ一定になるよう計画された実験が, 必ずしも正確には一定になつていなかったためもあると思われる)。

他方, 重量増加が同一でも浸せき温度が異なれば, キャロット反応機構が異なるかもしれないという疑問が起る。もし異なれば機械的性質の挙動にもその効果がみられることが予想される。そこで下記のごとくキャロット剤の処方と同じくし, 重量増加をほぼ等しくするごとく浸せき温度と時間を組合せ, 3組の実験を試みた。

キャロット剤	Hg(NO ₃) ₂	1.5%
	HNO ₃	3.0%
	NaNO ₂	0.3%
浸せき処理条件	50°C	10 min
	35°C	2 h
	20°C	15 h

機械的性質の測定は前報のごとく⁸⁾, pH=1.9 の溶液中で行つた。一般的機械的性質については第1表のごとくである。これらの伸張—荷重曲線の模型を比較してみると Fig. 1 のごとくである。

第1表 浸せき温度の相違によるキャロット毛の機械的性質

処 理	E_r	R_r	H_r	R_{σ}	重量増加
20°C 15 h	27%	26%	29%	98%	129%
	25	23	31	94	
	25	19	54	74	
35°C 2 h	16	10	40	64	130
	23	18	43	78	
	12	5	40	44	
50°C 10 min	24	23	30	95	123
	23	21	30	91	
	54	46	84	87	
	46	53	20	114	
	44	47	32	107	
	38	37	43	98	

Fig. 1 にみるごとく, 50°C の場合は試料が元長に十分もどり, 20°C の時はかろうじてもどり, 35°C の場合はもどらない。これらの差は確かに3つの条件の差であるが, これのみから処理温度による特性曲線と考えてはいけないうである。第1表にみるごとく重量増加に差

Fig. 1

Fig. 2

があるからである。一般にキャロッティングが進むと, その伸張—荷重曲線は Fig. 2 に示すごとく, 1→5 のように変化する⁹⁾。著者らははじめ浸せき温度が異なると, Fig. 2 における AB 部分の傾斜または長さ, 変曲点 (15% 付近⁷⁾, 図では C 点) の著しい移動または C 点における切線の方向係数, D の付近の挙動などが相等異なるのではないかと予想した。しかしこのようなことはなさそうである。Fig. 1 のモデル曲線は3つの実験条件による重量増加の順序, すなわち 50°, 20°, 35°C の順に Fig. 2 のごとく傾向を帯びている。20°C の場合と 35°C の場合は第1表に示すごとく, 重量増加がほぼ等しいので, この2つの条件による伸張挙動は異なると考えてよいようであるが, 重量増加の測定は前報の方法⁷⁾で行つたので, 正確には伸張挙動に用いた1本の毛の重量増加ではない。従つてこの程度の伸張挙動の差は, 著者らの経験から温度による特性とみるのは危険である。重量増加を調整した前報の実験で⁸⁾, E_r についての温度効果がでているのは, 35°C における処理時間が, 他の場合に比べて平均して長く, 反応がよく進んだためであろう。J. B. Speakman は²⁾, HgCl₂-HCl 系キャロット剤で, 60°C を超えると重量増加の減少することを示し, 60°C を境として反応の様相が変わることを述べている。伸張挙動の実験のみからみると, 20~50°C では温度により特に変わった挙動はなさそうである。

重量増加と機械的性質は必ずしも平行的でないことを

前に述べたが、ある程度の相関性があるであろうことは本実験からも十分予想される。前述のごとく重量増加は兎毛集団について測り、機械的性質はその中の1本の毛について測っている、この点からも（また後述の点からも）その関係図は相等ばらつくことは予想されるが、参考になる点もあると思われるので一応図示してみた。その結果は Fig. 3, 4のごとくである。キャロットングの進展と共に（重量増加も不完全ではあるが、1つの測定である）、Fig. 2 の曲線は1→5に移り、 E_r , R_r は減少することを述べたが、Fig. 3 においてもこのことが知

Fig. 3

Fig. 4

られる。ただ、重量の増加に対する E_r , R_r の減少量 (Fig. 3 の曲線の微係数の絶対値) は、重量が増加すると次第に小さくなるようである。また、Fig. 2 にみるごとく E_r が小さくなつて4のような曲線型になると、曲線3などよりヒステリシスは大きくなる。そのような現象があれば当然 R_s も Fig. 2 の曲線4の付近で小さくなるが予想される。これら H_r , R_s と重量の関係については Fig. 4 に示したごとくである。重量増加のどのあたりから H_r , R_s の傾向が異なるかは実験数が

少ないので、Fig. 4 では傾向を点線で示した（重量増加の実験も機械的性質の測定も何百個も行っているのであるが、これらの実験は独立して行っている、重量増加と機械的性質の測定を同一キャロット条件で行つたものが少ないため、特に実線で結ぶことをさけた。しかし著者らは多くの機械的性質測定の実験より、Fig. 2 のとき関係を経験している、Fig. 2 の142%の重量増加物の特性を偶然でないごとく取扱つた。また著者らの実験は大部分が統計的実験計画法を用いているので、たとえ実験しなくても処方が解かれれば重量増加や機械的性質の推定値は計算される。しかし、ここではそれを行わないものについて図示した）。

3. HNO_3 処理毛の挙動

HNO_3 のみで処理しても機械的性質が多少改変されることが知られているので^{10,11}、3% HNO_3 中に 30°C で20 h 浸せきした場合の挙動を調らべてみた。処理毛の水洗、乾燥及び測定はキャロット毛と同様にした。一般的性質の測定値は第2表のごとくであり、伸張—荷重曲線の模型は Fig. 5 のごとくである。

第2表 3% HNO_3 , 30°C , 20 h 浸漬した兎毛

毛 種	E_r	R_r	H_r	R_s
刺 毛	68%	86%	39%	126%
わ た 毛	89	86	109	97
	91	94	30	103

Fig. 5. Load-elongation curves of HNO_3 -treated fibres.

図にみるごとく刺毛にあつては荷重の初期部分に伸び易い部分ができ、フックの法則に従う部分が短くなり、この部分のヤング率は少し小さくなるようである。 HNO_3 により無捲縮ケラチン繊維に捲縮が賦与されることは、奥氏らにより研究されているが、これはわた毛についての研究である。本試料である刺毛は本処理により捲縮ができていとも思われなかつたが、伸張—荷重曲線が捲縮毛のごとき¹²挙動を示すのは面白い。この刺毛がもし捲縮のみをしたのであれば、見掛の初長が短くなり、伸張により捲縮のほとんどなくなつた時の挙動は未処理毛とほぼ同じ道を通る。すなわち荷重の零の所で

は Fig. 5 の伸張 % は (一) であり, (一) から出発した伸張一荷重曲線が, 荷重の増加と共にある点で未処理兎毛の挙動に合わねばならぬ。しかるに事実はこれに反する。わた毛については, 未処理毛の捲縮部分を一般的方法¹²⁾により補正して初長を求めた。図のごとく処理毛と未処理毛との差は, 伸張軸のほうに曲線を移動したような型となつた。したがつていずれの場合もフックの法則に従う部分の長さが短くなっている。

4. チオグリコール酸アンモン(T. G. Am.)

処理毛の挙動

キャロティング反応を機械的性質の面から推察する場合, 兎毛とは多少の相違があるにしても¹³⁾, その化学的成分には大差ないので¹⁴⁾, 羊毛の化学構造の変化とその機械的性質の挙動に関する知識から類推することは, 極めて有効と考えられる。キャロティングの反応は種々なるものがあるであろうが, キャロット毛の E_r , R_r が共に小さくなることから, 架橋結合の切断反応が機械的性質を支配する主体と考えられる。架橋結合には塩結合, シスチン結合, 水素結合があるが, 機械的性質の測定を pH=2 付近で行っているので, 大部分の塩結合は切断されていると考えてよい (羊毛では pH=1 で塩結合は全部切断されると考えられており, 著者らはさきに未処理兎毛について pH=1 でも pH=2 でもその機械的性質に大差ないことを示した⁵⁾), シスチン結合の変化と水素橋を変えた場合のモデル実験について調べてみる。

シスチン結合のみを主として分解すると考えられている試薬には, T. G. 塩及び過酢酸など知られているが, 著者らは T. G. Am. を用いて処理毛の挙動を調べた。pH=1.9 で予め機械的性質を測定した兎毛をよく洗滌し, 次に pH=6.6 なる 6N T. G. Am. に 30°C で 20 min 間処理しよく純水で洗滌し, キャロット毛と同様脱液, 乾燥, 2 日間放置し, その機械的性質を再び pH=1.9 で測定した。その繰返し伸張回数による測定値は第 3 表のごとくである。表でわかるごとく, 伸張回数が 2 回目になると, 未処理兎毛及び多くのキャロット毛にみるごとく, その機械的性質は一定になつてくる¹⁵⁾。そこで同様な方法により処理時間を 10, 20, 30, 1800 min と変えて処理し, その機械的性質を測定し(第 4 表), その時

第 3 表 T. G. Am. 6N, pH=6.6, 30°C,
20 min 処理

伸張回数	E_r	R_r	H_r	$R_{s,r}$
1	67%	61%	103%	91%
2	60	59	69	97
3	59	58	69	97

第 4 表 T. G. Am. 6N, pH=6.6, 30°C, 処理時間の影響

処理時間	E_r	R_r	H_r	$R_{s,r}$
10 min	77%	87%	45%	112%
20	59	58	69	97
30	29	25	54	86
1860	2	2	5	95

Fig. 6. Load-elongation curves of the T. G. Am. treated fibres,

の伸張一荷重曲線の模型を Fig. 6 に示した。

Harris らは¹⁶⁾ T. G. Ca. の濃度及び pH とシスチン切断の関係を調べ, その後空中における伸張挙動について研究している¹⁷⁾。また坂口, 奥氏らは T. G. Na. の溶液 (pH=8.2~8.4) を用い, 羊毛について濃度, 温度, 時間の影響を調べ, 更に乾燥時における強度及び伸度は濃度及び温度の上昇と共に減少することを示した¹⁸⁾。また T. G. Na. による処理羊毛及び処理兎毛をペプシンで分解し, アンゴラ兎毛のほうが分解されにくいことを示した¹⁹⁾。T. G. 塩処理羊毛の水中での挙動については, Alexander らのものがあ²⁰⁾、シスチン基を切断した毛の水中での 30% 伸張仕事量は, 切断量が 70% 位まではほぼ直線的に減少し, 切断が 80% 近くなると E_r は 5% 位になることを示している。その後祖父江氏らも²¹⁾ T. G. A. (pH=5~6) で 80.3% シスチンを切断した羊毛の空中及び水中での機械的性質をセニメーターで調べ空中における性質は大差ないが, 水中での切断伸度は増大し切断強度は低下することを示し, 水中では伸び易く回復し易いことを示した。

著者らの実験も T. G. Am. 処理時間と共に, pH=2 付近での初期ヤング率及び仕事量は次第に減少し, 20 min では HNO₃ 処理刺毛 (Fig. 5) のごとき挙動を示し, 30 h になると E_r は 2% 位になつた。キャロット兎毛では E_r が 10% 前後になると, ほとんどの場合, 1~2 日の水中弛緩で試料は元長に復帰しないが, T. G. Am. での処理物は E_r が 2% になつても容易に元長にもどることが認められた。また, T. G. Am. への浸せき

Fig. 7. Relation between the reaction time of the T.G. Am and E_r or R_r .

時間と E_r, R_r の関係は、Fig. 7 のごとく両対数グラフ上で直線となった。

5. 尿素溶液中での挙動

羊毛については空中で湿度を変えて伸張すると、Fig. 2 の AB 部分が RH の上昇と共に短くなり²²⁾、また水中でも温度が上ると AB 部分が短くなることが知られ²³⁾、またフェノールの希薄溶液や LiBr の濃溶液でも

Fig. 8. Load-elongation curves in the 50% urea solution.

このような現象が知られ²⁴⁾、これらの現象は可逆的なことから、ペプチド鎖間を広げることによる水素橋の切断や、ハンデルワールズ力の減少によって考えられてきた。LiBr の外尿素の濃溶液も高分子物の水素橋を切断するといわれているので、兎毛の水素橋を切断した時の伸張挙動の知見を得るため、まず尿素の 50% 溶液中の挙動を調べた。未処理兎毛の機械的性質は予め pH=1.9 で測定し、よく水洗して 1 日風乾し試料とした。尿素溶

第 5 表 濃厚尿素溶液中での機械的性質

毛 種	媒 体	操作 回数	E (kg/cm ²)	R (kg/cm ²)	H (kg/cm ²)	R_s (%)	弛緩 時間
刺 毛 断 面 積 453 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1	88	63	25	71	
		2	79	58	21	73	
		3	77	60	17	78	
	尿 素 50% 溶 液 pH=2.0	1	63	52	11	83	
		2	62	52	10	85	
		3	62	22	10	85	
わ た 毛 断 面 積 184 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1	107	73	34	69	
		2	99	77	22	78	
		3	97	73	24	75	
	尿 素 50% 溶 液 pH=2.0	1	81	67	14	82	
		2	80	67	13	83	
		3	80	67	13	83	
刺 毛 断 面 積 1448 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1					
		3	89	68	21	77	
	尿 素 50% 溶 液 pH=6.6	1	104	73	31	70	15 h
		2	94	70	24	75	5 min
		3	93	68	25	73	"
		4	93	67	26	72	4 h
		5	91	68	23	75	2 d
	緩衝溶液 pH=1.9	1	76	56	20	74	
		3	67	52	15	77	
わ た 毛 断 面 積 623 μ^2	尿 素 50% 溶 液 pH=6.6	1	74	52	22	71	0
		2	70	51	19	73	5 min
		3	67	51	16	77	"
		4	66	51	15	77	"

液の pH は 2.0 の場合と 6.6 の場合について行つた。測定はすべて $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行い、一般的性質は第 5 表に示した。

ここで注目すべきは蒸留水中での未処理兎毛は著者らの方法で 30% 伸張すると、少く共 1 日水中で弛緩しないと元長にもどらず、弛緩後の伸張挙動は前回のそれと異なるが¹⁸⁾、尿素溶液中では直ちに元にもどり、しかも 5 min の待ち時間で再度伸張した場合、3~4 回でほぼ一定となることである。また、この時の伸張挙動は未処理兎毛の pH=2 近くの伸張挙動に等しい。この場合、尿素溶液の pH を 2.0 に調整すると、各仕事量は Fig. 8 に示すごとく伸びの軸のほうに片寄り、Fig. 2 における AB 部分の長さが短くなり、B 点の伸張軸の位置 (B 点の高さ) は変わらず、従つて AB の傾斜は少し急になつて、その他の部分の挙動は緩衝溶液中での挙動とよく似ている。

6. LiBr の濃溶液中での挙動

次に LiBr 中での挙動も尿素溶液中での挙動と同様であるか否かを確かめるため、 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ において 50% LiBr 液中で前同様測定した。

その一般的性質は第6表のごとくである。またこの時の pH=1.6 中での伸張—荷重曲線の模型は Fig. 9, 10 のごとくである。

最近, June Griffith らは LiBr 中での羊毛の超収縮

第6表 濃厚 LiBr 溶液中での機械的性質

毛 種	媒 体	操作 回数	E (kg/cm ²)	R (kg/cm ²)	H (kg/cm ²)	R_s (%)	弛 緩 時 間
刺 毛 断 面 積 887 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1	69	52	17	75	5 min
		3	63	51	12	81	5 "
	LiBr 50 % 溶 液 pH=1.6	1	84	38	47	45	5 min
		2	58	35	23	60	10 "
		3	51	35	16	68	10 "
		4	65	37	28	57	1 d
		5	56	38	18	68	5 min
わた 毛 断 面 積 181 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1	82	63	19	77	5 min
		2	77	57	19	75	5 "
		3	77	57	19	75	5 "
	LiBr 50 % 溶 液 pH=1.6	1	148	47	101	68	15 min
		2	76	43	33	67	10 "
		3	68	42	26	52	10 "
		4	83	54	29	65	1 d
刺 毛 断 面 積 1708 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1	59	40	19	68	5 min
		3	49	38	11	78	5 "
	LiBr 50 % pH=6.2	1	91	33	58	36	20 h
		2	60	30	30	50	4 "
わた 毛 断 面 積 226 μ^2	緩衝溶液 pH=1.9	1	73	55	18	75	5 min
		2	67	53	14	79	5 "
		3	67	52	15	77	5 "
	LiBr 50 % 溶 液 pH=6.2	1	135	51	84	38	5 min
		2	80	49	31	61	5 "
		3	62	39	23	63	15 "
		4	58	36	22	63	10 "
		5~7	—	—	—	—	—
		8	52	35	17	68	5 "
		9	49	36	13	74	5 "
		10	62	37	25	74	20 "
		11	55	39	16	71	30 "
		12	55	35	20	64	30 "
		13	63	38	25	60	16 h
		14	58	43	15	74	3 "
		15	58	42	16	42	5 "

現象を詳細に調べ多くの報告を出し, LiBr 中の不純物としての Br₂ の影響も検討している³¹⁾。それによると Br₂ が 10⁻³~10⁻⁴ M 程度混入していても著しい影響をおよぼすことを明らかにした。そこで著者らも使用した

LiBr 中の Br₂ を彼等と同様な紫外線吸収スペクトルで調べてみると, Br₂ が 10⁻³ M 以上存在することを知った。従つて以上の結果は完全な LiBr の効果とは異なるわけである。しかし不純物としての Br₂ の影響が知られなかつた当時の羊毛の挙動とは(正確には Br₂ の量が問題となるも)定性的に比較されるところもあるので, ここに参考までに示しておいた。尿素の場合は浸せき後直ちに伸張挙動を測定しても, すでに尿素の効果が十分現われていたが, LiBr の場合は中性においても pH 1.6 においても短時間浸せきの第1回目の伸張仕事量は, 緩衝溶液中よりはるかに大きい (Fig. 9, 10)。同様なことは羊毛について Alexander によつても示されているが²⁵⁾, これも不純物としての Br₂ のためかもしれぬ。従来はこの浸せき短時間後の効果は LiBr の濃溶液による羊毛の脱水効果と考え

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11-1

Fig. 11-2

Fig. 11-3

Fig. 11-4

られていた。次に第5, 6表より E_r , R_r , H_r , R_{sr} を計算し尿素の場合と LiBr の場合を合せて操作回数による機械的性質の変化を図示すると, Fig. 11-1~11-4 のごとくなる。図中細かい点線で結んであるのは, 予想的挙動である。

7. 考 察

LiBr を除いた他の試薬の作用はほぼ予想されたものに近い。シスチン基の切断剤を加えた場合も, 水素橋を切ると考えられる試薬の作用も, 見掛上は機械的性質の本質的相違(伸張荷重曲線の初期弾性部分のみか, S字型部分のみの変化)はみられず, 機械的性質の改変程度は尿素では或一定以上進行しないが, T.G. Am. ではそれがさらに進行したという感じを与える。古くからシスチン結合が機械的性質を強く支配することは論じられてきたが, シスチン基を切断しない場合(未処理)の大きな仕事量が, シスチン基そのものの変形または切断抵抗か, シスチン基の存在による他の結合力のためかは明らかでなかった。最近に到り R. W. Burley は興味ある実験より²⁶⁾, 伸張羊毛中にはシスチンは存在せず, 37%以上の伸度になるとシスチンは切断し, 他のシスチンと交換結合することを示した。このことは30%以下の伸張挙動でのシスチン効果は, シスチンの存在によるペプチド間の相互位置より副生する結合力(例えば水素結合などが考えられる)が, 伸張抵抗など機械的性質に効果をもたらすことを暗示する。

キャロット毛の機械的性質改変の実験で, 前述のごとく処理時間が大して関係しなかつたのは, キャロティングの反応中シスチン切断反応(この場合に Hg 塩は $R-S-Hg(NO_3) \cdot Hg(NO_3)_2$, $R-S-NO_2$ なる形で附加することが考えられる²⁷⁾)が速くて, ミロン反応のごとき(チロシンへの) Hg 錯塩結合が遅いと考えれば, 後期の反応は重量増加の割に伸張仕事量の減少が少なく, 重量増加は浸せき時間と共に増加しても, 或時間以後は機械的性質改変が少ないことが予想され, 前報の諸実験⁹⁾も了解される。このことはまた Fig. 3 の関係曲線の説明にも都合がよい。ちなみに1つの処方におけるキャロティングの初期においてはミロン反応の呈色をしなが, 後期になるに従って煉瓦色の色相は濃くなり, この濃度増加はなかなか飽和にならず, 相等長時間続行する。例えば 30°C においては1日, 2日, 3日と次第に色は濃くなり, 重量も10日位で飽和になる²³⁾。さらに重量増加がシスチンの切断付加のみによりなされた場合と, チロシンやアミノ基に Hg 塩が付加してペプチド鎖間を広げた場合では, 同一重量増加でも機械的性質改変の度合は大いに異なることが解る。このような理由から, 重量

増加と機械的性質との関係図 (Fig. 3, 4) が大きくばらついている原因の1つが、同一重量増加でもケラチン繊維への付加様式により、その効果の異なる現象にもあろう。

シスチン切断と水素橋切断が同時に起るような処理では、この2つの相対反応速度が処理条件により異なつても兎毛の機械的性質の面からは、この現象を区別することは極めて困難なことが予想される。従つて処理温度による伸張挙動の差の検討 (Fig. 1) で、条件間の本質的な伸張一荷重曲線の型の相違があつても、本質的な反応機構の差が相等大きくなければ、例え未処理試料間のばらつき (物理的構造および化学的組成) がないと仮定しても、機械的性質測定系そのもの (試長 1cm, ϕ 20 μ , 比重 1.3 としての計算重量 4×10^{-6} g) の重増加を測定して、これが同一なことを確かめて後比較しなければ、恐らく簡単に伸張挙動から反応の相違を区別することはできないだろう。まして試料間のばらつきには避けられないものがあり、また不均一断面積を持つものであれば、その度合により Fig. 2 の BCD 曲線の型が変わるのであるから²⁹⁾、問題はさらにむづかしくなる。

8. 総 括

50°C 以下でキャロティングした兎毛の機械的性質は、温度により特に異なつた特性挙動を示すとは考えられない。

HNO₃, 尿素, LiBr, T.G. Am. 及びキャロット兎毛についての伸張一回復挙動を比較検討した。

付記： 本研究は富士帽子工業株式会社の委託研究の一部である。

文 献

- 1) 勝又；生化学，27，568 (昭.31)
- 2) J. B. Speakman, C. E. Coke；*Trans. Far. Soc.*, 35, 246 (1939)
- 3) E. H. Mercer；*J. Text. Inst.*, 45, T 719 (1954)
- 4) C. J. Cadwallader, S. G. Smith；*J. Text. Inst.*, 47, T 489 (1956)
- 5) 岡島，池田，竹沢；織学誌，12，790 (昭.31)
- 6) 池田，岡島，加藤；織学誌；12，795 (岡.31)
- 7) 池田，岡島；織学誌，14，175 (昭.33)
- 8) 岡島，池田，水上；織学誌，14，937 (昭.33)
- 9) 岡島，池田，織学誌；12，310 (昭.31)
- 10) 奥，坂口；織学誌，8，73 (昭.27)
- 11) 岡島，池田，水上；織学誌，14，943 (昭.33)
- 12) 岡島，池田；織学誌，12，249 (昭.31)
- 13) 岡島，池田，岡本；織学誌，11，750 (昭.30)
- 14) 奥，坂口；織学誌，6，129 (昭.25)
- 15) 岡島，池田，岡本；織学誌，11，782 (昭.30)
- 16) Patterson, Geiger, Mizell, Harris；*J. Res. N. B. S.*, 27, 89 (1941)³⁰⁾
- 17) Harris, Brown；*Symp. Fibrous Proteins*, p. 203 (1946)³⁰⁾
- 18) 坂口，奥；織学誌，8，226 (昭.27)
- 19) 坂口，奥；織学誌，8，285 (昭.27)
- 20) Alexander, Fox, Hudson；*Biochem. J.*, 49, 129 (1951)³⁰⁾
- 21) 祖父江，新美，旗野；工化，56，185 (昭.28)
- 22) Astbury, Street；*Phil. Trans. Proc. Roy. Soc.*, 230 A, 75 (1931)³⁰⁾
- 23) J. B. Speakman；*Proc. Roy. Soc.*, 103 B, 377 (1928)
- 24) P. Alexander, R. H. Hudson；“Wool” 64 (1954)
- 25) Alexander；*Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 53, 653 (1937)
- 26) R. W. Burley；*Nature*, 175, 510 (1955)
- 27) F. Challenger, A. A. Rawlings；*J. Chem. Soc.*, 868 (1937)³⁰⁾
- 28) 岡島，池田；高分子学会 33 年年会発表 (33.5.31)
- 29) 岡島，池田；織学誌，12，253 (昭.31)
- 30) P. Alexander, R. H. Hudson；“Wool its Chemistry and Physics” (1954), Chapman & Hall Ltd, London.
- 31) June Griffith, A. E. Alexander；*Text. Res. J.*, 27, 755 (1957)

資 料 原 稿 募 集 に つ い て

本学会誌の資料欄に適当な資料を募集いたしておりますから奮つて御投稿下さい。原稿の書き方は報文に準じますが英文要旨の必要はありません。また図面、表なども邦語で結構です。但し英文目次に入れるための標題の英文と著者のローマ字名は添付して下さい。本学会所定の下稿用紙を用いて図面、表を含み 20 枚以内 (組上り 4 頁以内) を原則といたします。図面はトレースの上添付して下さい。内容、体裁などについては本学会編集委員会において多少の加筆訂正をする場合があります。投稿者に対しては規定の原稿料を差上げます。