繊維学会誌

昭和41年12月 第22巻 第12号 (通巻第246号)

報 文

(昭和41年1月5日受理)

繊維にキレート結合を導入する研究

第14報 重金属塩処理の毛織物の性質に及ぼす効果 についての予備的実験

小林 尚一・小山 定・美齊津利正

信州大学繊維学部
繊維工業化学教室

武重まさ子・北条 舒正

INTRODUCTION OF CHELATE BOND TO FIBER. XIV. PRELIMINARY EXPERIMENT ON THE EFFECTS OF THE TREATMENT ON WOOL FABRICS BY HEAVY METAL SALTS.

By Shōichi Kobayashi, Sadamu Koyama, Toshimasa Misaizu,
Masako Takeshige and Nobumasa Hojo

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu
University, Ueda City, Nagano Prefecture, Japan)

Wool fabrics were treated by metallic salts in aqueous solution of about pH 7. Cupric nitrate, mercury acetate, zinc sulfate, and silver nitrate were used, and thioglycolic acid was also used. To compensate the charge effects of heavy metallic salts on wool, each treating solution contains KNO_3 of the same concentration. The wool fabrics treated with KNO_3 is chosen as a blank sample in all experiments.

The shrinkage caused by the treatment with metallic salts become conspicuous in the cases of Hg, Ag, and thioglycolic acid. Softness and crease recovery of wool are improved by the treatments with Zn, and Cu. The regain of the zinc treated wool fabrics is almost the same as that of original wool fabrics, while the wettability becomes smaller by all treatments, especially it becomes nearly zero in the case of Hg treatment. The better thermal insulation of the wool fabrics treated with Zn is clearly seen, on the other hand, the thermal insulation of silver treated wool fabrics of the highest shrinkage is smallest among all the treatments. It would be reasonable to suggest that the introduction of silver to wool increases thermal conductivity. The moth proof property is increased by the treatment with Cu, and thioglycolic acid. The shrinkage by washing is smallest in the case of copper treatment.

(Received January 5, 1966)

1. 緒 言

羊毛のパーマネントセットについて Speakman¹⁾ は水、還元剤で-S-S-結合を切断してチオール基を生成させた後酸化剤またはエチレンジブロマイドあるいは2価の金属と再結合させると効果が一層よいとのべている。その

他ポリペプチッドの β 型の特性²⁾、繊維中の結晶部分の不可逆的分解³⁾、水素結合の分解剤が共有結合を分解せずセットをこわすことができるし、また水素結合の再分配が関係している⁴⁾ など多数の報告があるがキレートと関係づけたものは比較的少ない。

Cuprammonium hydroxid で処理した羊毛は水蒸気

中で張力をかけても変形しない⁵⁾。これは Cu コンプレックスがクロスリンクスの安定化に役立つものと考えられている。

過収縮については存在する遊離のチオール基の割合が関係しこの SH と $\cdot S\cdot$ の相互交換作用によるものと考えられている^{6,7)}。またセッットに対する最も確かな機構として S-S 結合に金属が直接反応するという報告がなされている⁸⁾。本研究者の一人は絹にキレート結合を導入して機械的性質の改善、羊毛については耐アルカリ性の向上、伸張による Cu 吸着量の変化、などを報告してきた⁹⁾。前述のように金属塩処理はセッチングの問題にのみ限られて研究がなされてきている現状である。本研究においては最終製品である織物について単繊維、糸では十分検討できない諸性質、さらに防虫性など本質的な羊毛タン白質の変化についても考察するための予備実験を行なった。キレートの生成はある限られた反応条件でおこり、金属の種類、濃度、pH などによって大きい変化がある。したがってキレートの効果を知るためには先づ厳密にその生成条件を調べ、しかるのちにその効果を測定するのが本筋であるが、ここでは重金属塩処理が織物のいかなる性質に関係あるかを知り、次にその効果がキレート化処理によりさらにどのように変わるかを検討しようとする研究の足がかりにするために行なうのですので金属塩類を水に溶解するだけでそのまま使用した。

2. 実 験

2.1 実験材料

2.1.1 毛織物：100% メリノ羊毛 24 番手単糸を用い信州大学繊維学部実験工場で幅織機にて平織とした。織上密度はたて 22 本/cm、よこ 17 本/cm で製織に際してたて糸に少量の布海苔および澱粉を糊料として使用したので織上げ後のり抜き目的で 50°C の温湯に約 3 hr 浸せき、時々軽く振り動かし水洗、しばらく竹伸子を用いて室内で自然乾燥したものを原布とした。

2.1.2 金属塩処理布：原布 230~250 g を 10 l の各種塩水溶液に浸せきし室温で 7 日間 (Hg 処理は 24 hr) 処理して充分水洗して試料とした。いずれも中性塩として KNO_3 を 0.35 M 濃度として含有している。その外試薬類のしんとを完全にするため非イオン活性剤スコアロールを 60 ml 加えた。Cu 処理液はこの中に $Cu(NO_3)_2$ 0.065 mol, Hg 処理液 0.046 mol, Zn 処理液は $ZnSO_4$ 0.089 mol, Ag 処理液は $AgNO_3$ 0.127 mol をそれぞれ含有している。チオグリコール酸処理も同様に行ない KNO_3 を 0.35 M 含有したものと含有しないものの 2 種を行ないいずれもチオグリコール酸濃度は 0.005 mol とした。処理時間は金属導入を完全にすることで 7

日としたが実際の場合はずっと短時間でよいと考える。

2.2 実験方法

2.2.1 強伸度測定法¹⁰⁾：試料をたて方向に巾 6 cm、長さ 10 cm のストリップ状とし各試料 12 枚について測定した。巾 6 cm としたのは他の実験結果と比較検討するためである。島津製インストロン 1 M 100 型 (定速歪方式) を用いて引張速度 400 mm/min で行なつた。

2.2.2 柔軟度測定法¹¹⁾：興亜商会製のクラークソフトネススタを用いて柔軟度を求めた。試料は 2×5 cm の寸法とし、処理によるしわは自然乾燥であつたためしわが少ないのでこれを無視した。RH 65%, 20°C の恒温恒湿室中で 48 hr 放置した後測定した。柔軟度を次式により算出した。

$$\text{Stiffness} = L^3 \times c \text{ (cm}^3\text{)}, \text{ Rigidity} = L^3 W \times c \text{ (g} \cdot \text{cm)}$$

$$L = L_2 + (90 - a_2)(L_1 - L_2) / (a_1 - a_2)$$

L：臨界長 (cm) (テストのローラを回転して試料が反転するときの回転角の和が $90^\circ \pm 2^\circ$ になる長さ)

L_1 ：試料が反転する間の角度が 90° より大きいときの試料長

L_2 ：試料が反転する間の角度が 90° より小さいときの試料長

a_1 ： 90° より大きいときの反転角度

a_2 ： 90° より小さいときの反転角度

W：単位面積当りの重量； c：常数

2.2.3 しわ回復率測定法¹²⁾：モンサント型しわ回復測定器を用い試料は巾 1 cm、長さ 4 cm とし試料の半分の長さをセロテープにより試料台に固定し他の半分の部分を折りたたんだ上からガラス板を介して 5 分間 500 g の荷重を加えた。除重後 30 分間の回復角を時間と共に記録する。回復角を次式のように回復率として%でしめす。

$$\text{回復率 (\%)} = \text{回復角} \times 100 / 180$$

2.2.4 吸湿度測定法¹³⁾：秤量びんに試料をとり 105°C の恒温乾燥器で無水時の重量を測定した後 RH 65%, 20°C の恒温恒湿室中で時間と共に重量変化を測定した。結果は%でしめす。

$$\text{吸湿度} = (\text{吸湿重量} - \text{無水量}) \times 100 / \text{無水量}$$

2.2.5 湿潤性測定法¹⁴⁾：巾 2 cm、長さ 20 cm の試料をたて方向にそろえ上端を固定させ垂直にけんすいし下端に 0.5 g の重りをつけ水中に没せしめ時間毎に水面より吸い上げられる高さを測定した。3 回の平均値としてしめす。測定は恒温恒湿室中で行ない、気温、水温ともに、20°C, RH 65% である。

2.2.6 保温性試験法¹⁵⁾：東洋精機製 ASTM 型保温性試験機を用いて 36°C の恒温法により行なつた。すなわち同試験機の測温部である放熱試験板 (アルミニウム

製熱反射防止剤塗付、表面積 150 mm²、ヒータ 15 ワット周囲保護板あり)に 300 mm²に切った試料(実効部は中央の放熱試験板に接している 150 mm²)ののせサーミスタを利用してこの放熱試験板を常に 36°±0.2°に保たせるようにヒータの電流を断続させ必要送電時間を積算時間計にて読みとり、これより 1 時間内の消費電力を計算し次式によつて保温率を求めた。同一処理布を 5 枚ずつ測定しその平均値を求める。

$$\text{保温率 (\%)} = (a - b) \times 100 / a$$

a, b: それぞれ放熱試験板に試料をのせない時、のせた時の放熱量(watt/hr)

測温は恒温恒湿室中で行なつた。保温率は試料の糸密度、厚さなどによつても当然影響されることが考えられる。金属塩処理による収縮も当然おこるのであるがこれは考察の際に考慮することにした。

2.2.7 防虫性試験法¹⁶⁾¹⁷⁾: ヒメマルカッオブシムシの成虫を集めこれを産卵、ふ化したものを試料と約 1 カ月虫の生存に好条件下において防虫性を比較した。処理布は Cu(NO₃)₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂, CuCl₂ を用いたものとチオグリコール酸とこれらの塩類を併用して処理したものおよびチオグリコール酸単独で処理したものなどを用いた。

2.2.8 石けん液処理による収縮性¹⁸⁾: 3%マルセル石けん液 500 ml を 90°C にしその中に試料を入れ 1 時間放置した。処理後 30°C の温水中でかるく振動させながら洗浄、風乾する。処理前 30×30 cm の布の中央部に 20×20 cm の印をつけ処理後のたて; よこの収縮度を%でしめす。

3. 実験結果と考察

3.1 金属塩処理による重量変化、収縮度: 結果を Table 1 にしめす。

Table 1. Shrinkage After Treatment

	Weight Per 1 cm ² (mg)	Shrinkage	
		Warp	Weft(%)
Original Wool Fabrics	18.2	0	0
Treated with KNO ₃	17.2	0.64	-1.77
Treated with Cu and KNO ₃	18.3	0.46	0.59
Treated with Hg and KNO ₃	21.0	3.53	3.71
Treated with Zn and KNO ₃	17.8	1.83	0.18
Treated with Thioglycolic Acid (TGA) and KNO ₃	18.0	1.56	2.12
Treated with Ag and KNO ₃	19.5	3.02	7.45
Treated with TGA	19.3	-8.02	4.71

単位面積当たりの重量は同一処理布よりランダムに 10 cm²のものを 5 枚とり 1 cm²の重量の平均値である。収縮度は各処理布のたて方向、よこ方向をそれぞれ 10

cm 当りの糸密度を有尺微動顕微鏡にて測定し 5 枚について平均したものである。単位面積当たりの重量の大きいのは Hg, Ag, チオグリコール酸処理布で収縮度も他に比して大きい。重量増加と収縮度は当然関連がある、単に羊毛とコンプレックスを形成しても収縮には大して関係のないものもある^{6), 8)}わけでは羊毛の架橋部である-S-S-, S-H などとの反応性の大きいものが大きい価をしめしていることがわかる。これは Hg, Ag と Cu とについて S との反応性を比較すれば明らかである^{7, 8)}。

3.2 強伸度: 結果を Table 2 に示す。強度は原布より何れも低下している。これは塩溶液に 7 日間も浸せきしたためにおこつていると考えられる。他の処理布に比して Cu, Zn 処理布は強度が大きくなつてゐる。結果は各試料 13 回づつの測定の平均値である。この結果は前項の結果とは全く対照的であり金属の結合位置の差によるものでないかと考えられる。特に Hg においては強伸度共に低下し分子間の結合がすすみすぎたり、あるいは分解ということも多少起つてゐるのではないかと想像される。

Table 2. Strength and Elongation

	Strength (kg)	Elongation (%)
Original Wool Fabrics	43.1	64.7
Treated with KNO ₃	40.2	63.7
Treated with Cu and KNO ₃	41.3	66.4
Treated with Hg and KNO ₃	37.7	48.7
Treated with Zn and KNO ₃	40.5	62.7
Treated with TGA and KNO ₃	38.8	65.9
Treated with Ag and KNO ₃	33.3	67.8
Treated with TGA	35.9	62.5

3.3 柔軟度: 結果を Table 3. にしめす。各試料 24 回の測定の平均値である。

Table 3. Softness

	Stiffness	Rigidity
Original wool fabrics	107.2	1.95
Treated with KNO ₃	114.8	1.97
Treated with Cu and KNO ₃	109.2	2.00
Treated with Hg and KNO ₃	119.1	2.12
Treated with Zn and KNO ₃	111.3	1.98
Treated with TGA and KNO ₃	93.0	1.67
Treated with Ag and KNO ₃	91.1	1.78
Treated with TGA	84.6	1.49

以上の測定結果から Hg, Zn, Cu 処理布は比較的こわい感じになり、TGA, Ag 処理布はやわらかい感じのものになる傾向をしめしている。

3.4 しわ回復率: 結果を Fig. 1 にしめす。これから明らかなことは重金属塩処理布はすべて原布、中性塩処理布よりもしわ回復がよくなる。しかしこれらの数値

Fig. 1. Crease Recovery.
Crease Recovery = Angle of Recovery $\times 100/180$.

Fig. 2. Regain.
 $\text{Regain} = 100 \times \text{Weight of water} / \text{Dry weight of sample}$

は収縮とも関係があると思われる。大体収縮度の大きい順にしわ回復はよくなっている。これは糸密度の大きいものと対応していると考えれば実際のしわ回復に及ぼす影響は Cu, Zn がよいことになる。

3.5 吸湿度：結果を Fig. 2 にしめす。収縮度の大きい S と結合性のよい Hg, Ag, Cu が 65% RH 中より水分の吸収が原布よりかなり低下していることがわかる。これに対して同じ S-S 結合部分に関係のあるチオグリコール酸処理布や Zn 処理布は原布と大差がない。このことは吸湿が架橋部の状態やそれともなう分子の整列性に関係があるのかも知れない。チオグリコール酸は新

Fig. 3. Wettability.

Degree of permeation of water in wool when dipping one end of the sample on the surface of water of 20°C.

しい親水性部分の導入に関係があるのではないかと予想される。

3.6 湿潤性：結果を Fig. 3 にしめす。原布に比していずれの処理も水を吸い上げる力は著しく低下している。Hg 以外は時間の経過と共に水分の吸上げは次第に増加している。処理布中で最も原布に近いのはやはり Zn である。これに対して Hg 処理布は全く水分を吸い上げない理由は明らかではないが別の意味で興味のある点である。特に空気中の水分を吸収する能力を有しながら吸上げる力がないのはこの水を吸上げる作用が毛細管現象によるものであれば Hg による架橋の生成が密になりすぎるなどの理由によるのか特別な構造部分の生成によるものかは明らかでない。

3.7 保温性：結果を Table 4 にしめす。布の厚さにより当然ことなるべきで収縮度の大きい Hg, Ag, チオグリコール酸 (TGA) 処理布が保温性的大きいと考えられたが実際にはこれらは逆に小さくなっている。このことは Ag などの導入により熱伝導性などが良好になるのではないかと予想される。以上の処理によつても Zn が最も保温性がよいことをしめしている。放熱板に何にもつけない場合、試料をつけた時の電流量をそれぞれ $a, b(\text{watt/hr})$ でしめすと保温性 $= (1 - b/a) \times 100$ でしめ

される。

Table 4. Thermal Insulation

	%
Original wool fabrics	17.45
Treated with KNO_3	19.99
Treated with Cu and KNO_3	18.62
Treated with Hg and KNO_3	17.79
Treated with Zn and KNO_3	22.15
Treated with TGA and KNO_3	17.45
Treated with Ag and KNO_3	16.11
Treated with TGA	18.62

3.8 防虫性：無処理布は虫が集まり大きい虫害がみとめられる。金属処理布はいずれも銅塩を用いたが虫害はかなり防止できた。防虫性は CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 の順に低下する。チオグリコール酸処理は防虫効果が特に良い。Cu 塩と TGA を併用した場合も同様である。

3.9 石けん液処理による収縮性：結果を Table 5 にしめす。これからの処理布は原布に比してすべて収縮性は小さくなっている。Cu 処理布が収縮しないことに興味があり、次に効果のあるのは Zn 処理布である。

Table 5. Shrinkage by washing

	Warp %	Weft %
Original wool fabrics	3.8	1.5
Treated with KNO_3	2.8	1.5
Treated with Cu and KNO_3	0	0
Treated with Hg and KNO_3	2.5	1.3
Treated with Zn and KNO_3	1.5	1.0
Treated with TGA and KNO_3	2.5	1.3
Treated with Ag and KNO_3	1.8	1.5
Treated with TGA	1.5	1.3

以上の実験結果から羊毛に対する金属塩の作用を二つに別けて考えることができる。すなわち Hg, Ag などイオウと安定な結合をするものおよび羊毛とコンプレックスを形成しうるがイオウとの結合が弱いものなどの2種類である。Cd, Hg, Ag, Ni, Cr, Co など羊毛とコンプレックスを形成する金属の中、後の3種のものはセッチングに影響を与えない⁸⁾。Hg, Ag は Cu, Cd よりイオウとの反応性が大きい⁸⁾。さらに Cu を吸収することによつて羊毛は収縮し、5% 硫酸で Cu を除去すると共に元の長さを回復する⁸⁾ などから考えると Hg, Ag と Cu, Zn とは当然羊毛に対する作用に差があり、羊毛中における反応する位置がことなり特にイオウに対する反応性に基因する点が多いのではないかと推定される。これらの実験は中性塩存在下で行なつたが硝酸カリをえらんだのは金属塩として硝酸塩を多く用いたからである。金属塩、亜硝酸ソーダ、酢酸混合液の羊毛に対する作用も報告されている¹⁹⁻²¹⁾ が硝酸カリの場合にはこのようなこ

とは考えられない。NaCl は KMnO_4 溶液に添加されることによりシスチン残基以外のアミノ酸残基に対する反応をおさえるのみならず羊毛の膨潤を防ぎ酸化を Cuticle にとどめ Cortex にすすまない役目をもっている^{22,23)} 硝酸カリはむしろ NaCl に近い働きがあるのではないかと考えられるが、その濃度もうすいのでこの点は期待せず、重金属塩の作用が単なる電荷によるものではないことの区別のために添加した。

4. 結 言

キレート結合の導入による毛織物の影響を知る予備実験として Cu, Hg, Zn, Ag などの塩、チオグリコール酸などで処理した毛織物の諸性質を比較検討した。重金属塩の電荷による影響を消すために処理液は同じ濃度の KNO_3 を含有している。Hg, Ag, チオグリコール酸 (TGA) 処理による収縮は大きい。用いた金属間では Cu, Zn 処理による強度はよい方である。柔軟性は Hg, Cu, Zn しわ回復は Cu, Zn がよい。空気中の水分の吸収は Zn, TGA 処理布は原布と同様である。水分の吸い上げはすべての処理で低下し Hg 処理布は時間がたつても全く吸い上げない点で他と異なっている。Zn 処理布の保温性は良好で Ag 処理布は厚くなっているにもかかわらず逆に保温性が低下し熱伝導性の向上が予想される。防虫性がみとめられた。洗たくによる収縮度は Cu 処理布が最小である。本実験結果から Zn が毛織物により効果を与えることがわかった。用いた重金属は羊毛に対する作用により2種に別けることができるものと考えられる。これらは Hg, Ag のようにイオウと反応性の大きいものと Cu, Zn のように羊毛と反応はするがイオウとの反応性がそれほど大きくないものの2種である。したがって羊毛の処理目的に応じて金属を使い分ける必要があると考えられる。

本研究は昭和40年11月繊維学会秋期大会(上田)において講演した。防虫試験については本学小山長雄教授のご指導をうけたのでここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) J. B. Speakman; *J. Soc. Dyers Colourists*, 52, 335 (1936)
- 2) S. Blackburn, H. Lindley; *J. Soc. Dyers Colourists*, 64, 305 (1948)
- 3) M. Feughelman et al.; *Text. Res. J.*, 32, 913 (1962)
- 4) A. J. Farnworth; *Text. Res. J.*, 27, 632 (1957)
- 5) C. S. Whewell et al.; *Text. Res. J.*, 29, 386 (1959)
- 6) W. G. Crewther, L. M. Dowling; *Text. Res. J.*, 31, 31 (1961)
- 7) J. B. Caldwell et al.; *Text. Res. J.*, 34, 627

- 933 (1964)
- 8) M. Sotiriou-Provata, A. Vassiliadis; *Text. Res. J.*, 35, 578 (1965)
- 9) 北条舒正ら; 繊維誌, 13, 102, 106, 14, 675, 826, 828, 953, 15, 197, 199, 16, 298, 479 (1960)
- 10) 寺田章太郎; 繊維加工, 16, 887 (1964)
- 11) 小野木重治; 高分子, 2, 506 (1953)
- 12) 浜田政忠, 川村一夫; 繊維誌, 12, 222 (1956)
- 13) 繊維学会編; 繊維物理学 (丸善) 1962, 168 頁
- 14) 平山順之; 繊維誌, 19, 769 (1963)
- 15) 石川欣造; 繊維誌, 11, 44, 159 (1955)
- 16) 武居三吉; 日本繊維協会講演輯 第8冊 (1939)
- 17) 山田保治; 防虫化学, 12月号, 16頁 (1941)
- 18) 宮坂和雄; 繊維工業試験法上巻 (コロナ社) 1961 376 頁
- 19) W.J.Thorsen; *Text. Res. J.*, 185 (1958)
- 20) E.D.Hughes et al; *Nature*, 166, 642 (1950)
- 21) M.J. Corbett, T.M. Yu; *Text. Res. J.*, 34, 655 (1964)
- 22) M.W. Andrews et al.; *Text. Res. J.*, 30, 349 (1960)
- 23) C. Earland; *Text. Res. J.*, 34, 177 (1964)

事故防止と産業利用

静電気ハンドブック

高分子学会編集

A 5 判 上製本 約 600 頁
価 3,800 円 120

繊維、成膜、ゴム、製紙、印刷などの工場や可燃性液体、高圧気体関係の鉱山などにおいて、静電気のために意外な大事故が発生して大損害をこうむるし、反面これを利用することによって大きな利益を受ける工業もある。本書は静電気の実体を究明すると共に発生原理とその性質を明かにして事故防止対策並に工業に応用して大きな成果をあげている実例、その理論と工業技術などの実際問題を集大成して、今後益々広くこれを利用する手引きとした他に類のない良書。

内容の概要

1. 静電気概論 2. 測定法ならびに測定器 / 測定量 / 測定の原理 / 測定器 / 測定例 3. 災害の防止対策 4. 災害の発生 / 災害の実例 / 災害の調査統計 / 災害の対策 5. 静電気の応用 / 電子写真 / アイドフォール・サーモプラスチック・レコーディング / 電気選別 / 電気集塵 / 静電発電機 / イオン発生器 / コロナスピーカ / その他多数 6. 静電気に必要な定数表など。

高分子工学講座〔既刊分〕

10. 高分子色材工学 A 5 判 280 頁
——塗料・顔料・インキ—— ¥1,400 円90
7. ゴムの性質と加工 A 5 判 500 頁
¥2,500 円90
2. 高分子の物理学 A 5 判 500 頁
¥1,700 円90
14. 高分子材料試験法 A 5 判 540 頁
¥1,800 円90

高分子工学講座〔既刊分〕

4. 化繊の紡糸とフィルム成形上巻 A 5 判 12 月刊
下巻 A 5 判 380 頁
¥1,800 円90
4. 全
12. 化繊の染色と加工 A 5 判 520 頁
¥2,500 円90
15. 放射線高分子化学 A 5 判 450 頁
11 月 刊 行

東京都新宿区中町 1 5
私書函牛込 5 6 番

地 人 書 館

電話 (260) 7161~3
振替 東京 1532 番