羊毛ケラチンの化学改質に関する研究 羊毛ケラチンへの親水基の導入

野田栄造、浅井弘義

要旨

水を媒体とした加工の多い染色整理加工 の効率化を図るため、羊毛内部を保護して 羊毛表面をアルカリ剤、酸化剤及び還元剤 等で親水性に化学改質する方法及びカチオ ン化天然高分子等を反応させ、その化学的 及び物理的性質を検討し、次のことが明ら かとなった。

- ア. NaOH処理を芒硝20~30%溶液中で行 うことにより、羊毛の損傷を防止し、羊毛 表面の親水性が増加し、吸湿性、染料吸尽 率が向上する。しかし、羊毛のごく表面だ けを改質することはきわめて困難なことが 分かった。
- 酸化剤の芒硝溶液中での処理は吸水速度、 染料吸尽率を向上させる。
- ウ. カチオン化天然高分子加工は亜硫酸 ナトリウム中で処理することにより羊 毛と結合し、染料吸尽率、防縮性が向 上する。

1. はじめに

羊毛の染色加工では羊毛のはっ水性が時と して加工の弊害となる。このため、羊毛表面 の油脂及び脂肪酸を除去する方法として、有 機溶媒処理やアルカリ性アルコールによる処 理方法が検討されている。

また、最近注目されているSIROLAN-

NTDシステムはアルカリ下で特殊な活性 剤を用い、前処理することにより、羊毛 の油脂分や非ケラチンプロティンを除い て、羊毛を低温で染色する方法が報告さ れている。

染色以外でも整理工程で行われる樹脂を利用した防縮加工等機能性付与加工では薬剤の吸尽性及び製品の性能を向上させるため、羊毛を親水化して樹脂の接着性を向上させる前処理が行われている。

そこで、ここでは羊毛を親水化する方法として、羊毛内部を傷めずに親水性に化学改質する方法及び親水性の高いカチオン化天然高分子等を反応させ、これらの効果及び諸物性について検討した。

2. 実験方法

2-1 試料

試 料:

- *梳毛糸2/48
- *梳毛織物(サージ、2/52、目付150g/m²、 洗絨、煮絨、乾燥した織物)
- *編地 (梳毛糸2/30を丸編した)

2-2染料、薬品等

染料:

レベリング染料:Kayanol Blue N2G 1% (CI Acid Blue 40) 酢酸/酢酸ナトリウムバッファー pH4.2 浴比1:20 染色温度:60℃ 染色時間:10、 30分

基本的に上記染料を使用したが、一部下 記ミーリング染料も用いた。

ミーリング染料: Suminol Milling

Cyanine 5R 1%

(CI Acid Blue 113)

酢酸/酢酸ナトリウムバッファー pH5.9 浴比1:20

主な前処理用使用薬剤:

水酸化ナトリウム (NaOH:以後NaOHと 記す)

過酸化水素、過マンガン酸カリ、DCCA (ハイライト60G=日産化学)、カチオン化天 然高分子((株)成和化成)

- *カチオン化加水分解コラーゲン (プロモイ スW-42CAQ 含有率約30%:以後CK記 す)
- *カチオン化加水分解ケラチン(プロモイス W-WH-HQ 含有率約25%)
- *カチオン化加水分解カゼイン(プロモイス ミルクQ 含有率約30%)

薬品:

メタ重亜硫酸ナトリウム、チオグリコ ール酸アンモニウム、トリスバッファー、 EDTA、酢酸、硫酸アンモニウム、酢酸 アンモニウム、尿素、食塩、芒硝等全て試 薬特級

2-3 試験条件

染色濃度、色の変化の評価:

分光光度計(倉敷紡績製カラー7)で測色 し、K/S値、色差、白度及び黄変指数を次 式により求めた。

K/S値= (1-R)²/2R (Rは最大吸収波長の反射率)

色差 (Δ E) = (($L*-L*_1$)²+ ($a*-a*_1$)²+ ($b*-b*_1$)²) $^{1/2}$ 白度 (%) = 100-((100-L*)² 一 ($a*^2+b*^2$)) $^{1/2}$ 黄変指数= $\frac{R_{650}-R_{425}}{R_{550}}\times 100$ (Rは各添字波長の反射率)

染料吸尽率:

試料の吸光度を分光光度計で測定し、 染色前の吸光度にたいする比率から求 めた。

カチオン化天然高分子の吸尽率:

メチレンブルー法 (クロロホルム/水層) カチオン化天然高分子の付与量:吸尽率よ り換算した量

吸湿性:

絶乾から30℃、R H90%に変化させたとき の重量増加率

収縮率、面積収縮率:

JIS-L-1094-1988 G法(電気洗濯機)

強伸度: JIS-L-1095

アルカリ溶解度 (%): JIS-L-1081

吸水速度:JIS-L-1096 C法(沈降法)

開角度: JIS-L-1096

3. 結果と考察

3-1 各種処理薬剤の検討

羊毛を親水化させるには一般的に塩素系等 の酸化剤による処理やプラズマ等の物理的処 理が代表的な方法として知られている。

特に防縮加工や捺染等の前処理として DCCAによる方法が多用されている。 しかし、ヨーロッパを中心に塩素系薬剤 による地球環境への影響が指摘され、こ れら薬剤の使用が規制または禁止される 方向にある。

そこで、羊毛を親水化する方法としてア ルカリ剤の利用を検討した。その中でも水 酸化ナトリウムによる羊毛処理を行い、羊毛 内部保護効果のある中性塩中で処理し、処理 羊毛の諸物性を測定し、NaOHの利用が可能 かどうか考察した。また、比較のため過酸化 水素、過マンガン酸カリ、DCCAの酸化剤 の中性塩中での処理も検討した。特に、羊毛 表面の親水化の評価として、ここでは吸水速 度と染料吸尽率を中心に評価した。

3-2 羊毛の化学的処理条件

各薬剤による基本的な処理条件は表1に示

す方法で行った。

3-3 芒硝溶液中でのNaOH処理

アルカリと羊毛との反応は過去において 研究され、その主たる反応機構は図1のよ うにアルカリ加水分解と β 離脱反応により 分解されると言われている。いずれもシス チンがデヒドロアラニンに分解されるが、 硫化水素を発生するアルカリ加水分解反応 より、硫黄を遊離する β 離脱反応が主体と なることが知られている。

| 表 1 | 試験試料及 | び各薬品 | による | 5 処理条件 |
|-----|-------|------|-----|--------|
| | | | | |

| 処 理 条 件 | 処理 濃度 | 処理 温度 | 処理 時間 | 浴比 | 方 法 |
|-------------------|--|----------|----------|---|---|
| 試 織 物 | 4至4年 | : 梳毛系 | 2/60のサ | ージ | 洗絨一煮絨一乾燥した。 |
| in 験 試 料 | 枕毛糸2/48 | | | 非イオン活性剤2g/1、50°C、30分精練して自 然乾燥した。 (下記の処理試料もこれを用いる) | |
| 水酸化ナトリウム | 0.05N ~1N | 40°C | 10分 | | 後処理=酢酸2g/1室温中和処理10分、 リン酸報衝溶液2g/1で30分中和処理 |
| 過酸化水素 | 50cc/1 | 50°C | 30分 | | ピロリン酸ナトリウム $2g/1$ 、炭酸ナトリウム $1g/1$ 、浸透剤 $0.5g/1$ |
| D C C A | C C A 0.5% 20°C 1:30 C C A ~4% ~ 40% 0.w.f 35°C | | 1:30 | 酢酸でpH4.8に調整、浸透剤0.5g/1 脱塩素処理:メタ亜硫酸ナトリウム3g/1 50°C、20分 | |
| 過マンガン酸カリ | 0.5% ~4% o.w.f. | 50°C | 5分~ 30分 | | 酢酸でpH5.5に調整、浸透剤0.5g/1 脱マンガン処理:メタ亜硫酸ナトリウム3g/1 |

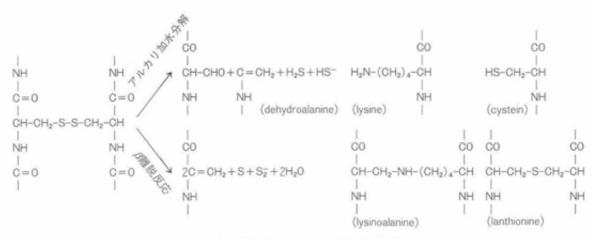


図1 羊毛のアルカリ加水分解

図2に羊毛をNaOH-0.1Nで処理したときの 処理液への硫黄イオンの変化をイオンメータ で測定した結果である。硫黄イオンは処理時 間と比例して増加することを示す。羊毛と NaOHの反応は極めて定量的に進むことを 示す。

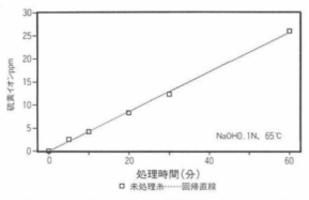


図2 NaOH処理における硫黄イオン量の変化

NaOH処理した羊毛のアミノ酸分析を表 2 に示す。

表2 NaOH処理羊毛のアミノ酸分析 (NaOH 0.1N、90°C、30分)

| アミノ酸 | アミノ酸量 % | | | | |
|---------|---------|-----|---|--|--|
| アミノ酸 | 未処理 | 処 | 理 | | |
| シスチン | 11.3 | 6.3 | | | |
| システィン | 0.33 | 0.3 | 4 | | |
| プロリン | 7.1 | 7.0 | | | |
| メチオニン | 0.6 | 0.6 | | | |
| チロシン | 5.9 | 5.8 | | | |
| トリプトファン | 1.14 | 0.6 | 6 | | |
| スレオニン | 6.5 | 4.8 | | | |
| アルギニン | 9.6 | 6.3 | | | |
| ヒスチヂン | 1.0 | 1.0 | | | |
| 遊離アミノ酸 | 3.2 | 3.3 | 7 | | |

シスチンが半分程度に減少し、トリプトファン、スレオニン、アルギニン等も減少している。これらアミノ酸への反応が顕著なことが分かる。

また、NaOH処理液のアミノ酸を測定すると、アンモニア、シスチン等が多く検出される。また、芒硝30%中で処理すると処理液中にはアルギニン、アスパラギン酸、ヘニルアラニン等が芒硝を使用しない場合に比較して多く検出され、芒硝によってアルカリによる

アミノ酸の分解反応が遅延していると考えら れる。

図3にNaOH処理によるシスチン含有量と ランチオニンの生成量を参考までに文献から 引用したものを示す。シスチンの分解ととも にランチオニンが定量的に増加する。ランチ オニンは羊毛を黄変させる因子として知られ、 アルカリ処理により羊毛は強く黄変すること を意味している。

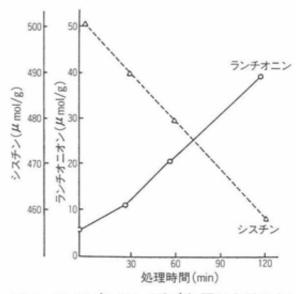


図3 NaOH(0.1N、45°C)処理におけるシス チンとランチオニンの関係

図4にNaOH処理した羊毛の顕微鏡写真を示す。NaOHにより羊毛繊維表面にシワが無数に発生し、羊毛内部が傷められ、繊維が収縮した形状となる。

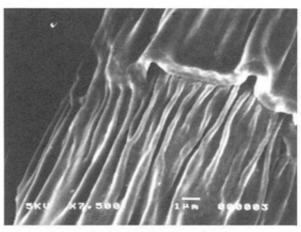


図4 NaOH(0.1N、65°C、60分)処理羊毛の顕 微鏡写真

図 5 に図 4 より NaOH 濃度を倍にして、30% 芒硝中で処理したときの羊毛繊維の外観である。図 6 のブランクと比べると、多少表面に筋が発生している以外、表面の状態には変化がみられない。NaOH処理に芒硝を利用することにより、アルカリによる損傷を保護する効果のあることが認められる。

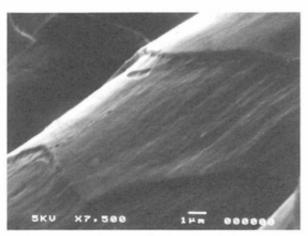


図5 NaOH(0.2N、芒硝30%、65°C、60分) 処理羊毛の顕微鏡写真

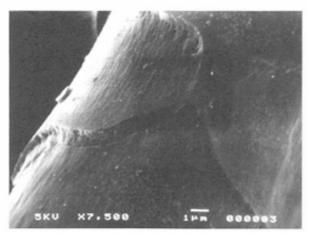


図6 未処理羊毛の顕微鏡写真

そこで、NaOH処理に芒硝など中性塩中で の羊毛の処理について試験した。中性塩とし ては芒硝の他塩化ナトリウム等種々の薬品に ついて検討したが、その効果に有意差がない ため、経済性や取扱い易いことなどから芒硝 で実験を進めることとした。

図7にNaOH濃度と重量減少率の関係を示 す。重量減少率は芒硝を使用しないのに比べ て低く、芒硝により羊毛の分解が抑制される ことが分かる。芒硝の使用濃度は検討の結果 20%以上必要である。処理温度が高く、処理 時間が長くなるにつれて重量減少率は大きく なるため、低温で短時間処理することが必要 である。

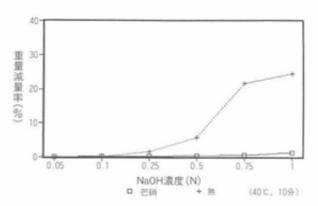


図7 NaOH処理濃度と重量減量率

図8にNaOH濃度と強力の関係を示す。 NaOHの処理濃度が高くなるにつれて低下す るが、芒硝中で処理すればNaOH濃度の高い 領域においても、芒硝の羊毛保護効果は十分 大きいことが分かる。NaOH濃度が0.25Nま でならば、処理による強力の低下は問題とな らない。

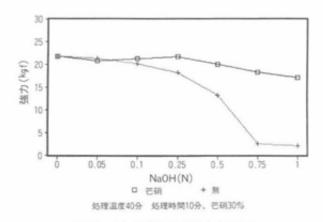


図8 NaOH処理濃度と強力

図9にNaOH濃度と吸水速度の関係を示す。 吸水速度は芒硝を使用することにより、使 用しない場合より吸水時間は速くなる。この ことから、芒硝中で処理することにより、羊 毛表面が芒硝を使用しない場合に比べて改質 されると考えられる。処理温度40℃、10分で はNaOH処理濃度が0.5N程度までは濃度に比 例して吸水時間は小さくなる。また、処理温 度が高いほど吸水時間は速くなる。

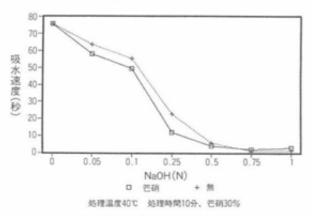


図9 NaOH処理濃度と吸水速度

図10に染料吸尽率と処理濃度の関係を示す。 NaOH処理濃度及び温度が高く、処理時間が 長くなるにつれて染料の吸尽率は増加する。 しかし、処理浴に芒硝を使用した場合は芒硝 を使用しないものに比べて染料吸尽率が低い 結果を示した。

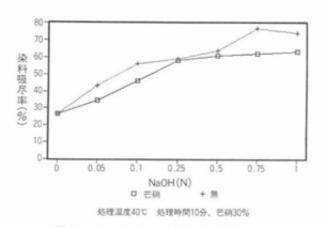


図10 NaOH処理濃度と染料吸尽率

これは、羊毛内部の損傷が小さく、60℃、10 分では繊維内部へ拡散しないためと思われる。 羊毛の黄変はNaOH処理により黄変が進む。 特に中和前においては強く表れるが、図11に示 すように中和後の黄変はそれほど増加しない。 羊毛はアルカリ処理により図12に示すよう に収縮が発生する。しかし、芒硝を使用する ことにより、収縮を少なくすることができる。

なお、羊毛を芒硝中に浸漬したものの羊毛 断面のNaの分布をX線マイクロアラナイザ ーで観察した。Naの分布を写真撮影で観察 を試みたが、芒硝が固形状態でないこともあ って、この装置ではNaの濃度分布は観察で きなかったが、Naの含有量は9%であった。

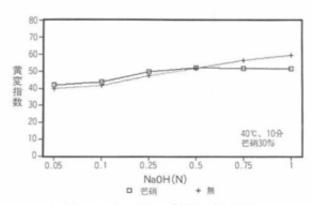


図11 NaOH処理濃度と黄変指数

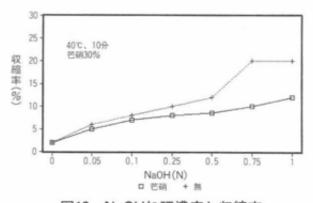


図12 NaOH処理濃度と収縮率

また、芒硝中で処理した後、中和など後処理したものの羊毛中のNaイオンをイオンメータで調べた。表3に示すように羊毛中に芒硝はほとんど残留しないことが分かる。

表3 濃厚芒硝での処理羊毛の芒硝の残存性

| 試 | 料 | 芒硝 | Naイオン |
|-----------|------------|----|----------|
| 生地 | | _ | 6.2 mg/1 |
| NaOH 0.1N | -65°C-30分 | 10 | 9.9 mg/1 |
| NaOH 0.1N | -65°C -30分 | 30 | 8.7 mg/1 |

羊毛表面をFTIRの二次微分による表面 変化について検討した。NaOH処理羊毛を裁 断してKBr錠剤法で行った。図13にシスティ ン酸の変化を示した。NaOHの処理時間とと もにシスティンが低下する結果を示した。その 他のアミノ酸については判然としなかった。

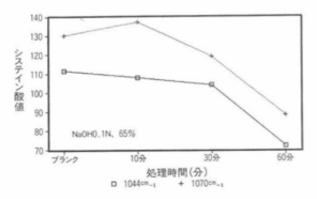


図13 FTIR測定によるNaOH処理時間とシステイン酸の変化

3-4 芒硝溶液中での酸化剤処理

NaOHの芒硝溶液中での結果について試験 したが、過酸化水素、DCCA及び過マンガン 酸カリの酸化剤についても検討してみた。

試料は処理ムラが発生し易いため梳毛糸を 用いて行った。図14にDCCA処理濃度と芒硝 の吸水速度と染料吸尽率の関係、図18に過酸化 水素の芒硝濃度と吸水速度とK/Sの関係を示す。

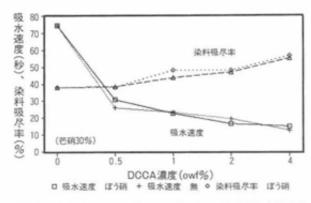


図14 DCCA処理濃度と芒硝の吸水速度染料 吸尽率の関係

DCCA処理に芒硝を用いることにより、 吸水速度が速くなり、強力低下が防止でき、 染料吸尽率も向上する。表4に種類の違う中 性塩での結果を示す。塩の種類によって多少 の違いはあるももの、強力低下が防止でき、 染料吸尽率も向上する。

過酸化水素の場合も物性関係はDCCAと 同様の傾向を示すが、染料吸尽率への効果は DCCAより小さい結果であった。

過マンガン酸カリによる処理についても行ったが、基本的にこの処理は通常濃厚塩中で

表4 DCCA処理における種類の違う中性塩の物性への影響

| (DCCA2% | 、塩濃度30%、 | 処理時間30分) |
|---------|----------|----------|
|---------|----------|----------|

| 塩の種類 | 光沢度 | 白度(%) | 黄変 指数 | 吸水速度 (秒) | 強力 (gf) | 伸度 (%) | 染料吸 尽率% |
|------|-----|-------|----------|-------------|------------|-----------|------------|
| ブランク | 4.7 | 78.8 | 35.6 | 74.4 | 321 | 22.9 | 38.2 |
| 無 | 4.9 | 78.1 | 37.1 | 19.4 | 318 | 26.8 | 43.8 |
| 芒 硝 | 5.1 | 78.5 | 37.5 | 15.1 | 325 | 26.8 | 48.1 |
| 食硫酢 | 5.0 | 77.4 | 40.3 | 28.8 | 325 | 28.2 | 44.8 |
| | 4.9 | 78.3 | 35.6 | 34.1 | 329 | 28.9 | 42.3 |
| | 4.8 | 77.2 | 39.1 | 24.1 | 341 | 26.8 | 44.8 |

行われいる。過マンガン酸カリ6%、硫安 300g/I中で行った時の吸水速度と染料吸尽率 への処理濃度及び処理時間の関係を図15、16 に示す。処理濃度、処理時間とも吸水時間が 短くなり、染料吸尽率を高める。

表5に種類の違う中性塩での結果を示す。 食塩は過マンガン酸カリの吸尽が悪く、後処 理の還元剤でマンガンを十分除去できない。

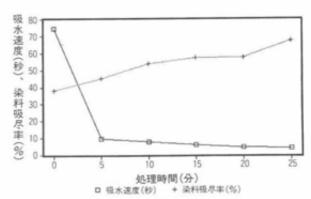


図15 過マンガン酸カリ処理時間と吸水速度 染料吸尽率

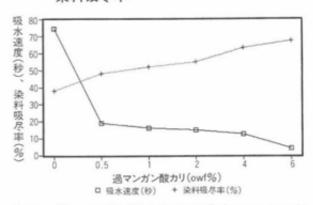


図16 過マンガン酸カリ処理濃度と吸水速度 染料吸尽率

塩を使用しない場合も過マンガン酸カリの羊 毛との反応が進みにくい傾向を示した。 顕微鏡で羊毛表面を観察した結果では芒 硝、硫安、酢安ともスケールの状態には 差はない。過マンガン酸カリ6%で処理 すると羊毛はほぼ脱スケールされ、光沢 が向上する。

表5 過マンガン酸カリ処理における塩の種類の物性への影響 (過マンガン酸カリ2%、各塩とも30%、処理 時間30分、50°C)

| 塩の種類 | 光沢度 | 白度(%) | 黄変 指数 | 吸水速度 (秒) | 強力 (gf) | 伸度 (%) | 染料吸 尽率% |
|--------|-----|-------|----------|-------------|------------|-----------|------------|
| 生 硫酢食芒 | 4.7 | 76.6 | 39.6 | 74.4 | 321 | 22.9 | 38.2 |
| | 5.1 | 78.6 | 36.9 | 23.5 | 305 | 19.5 | 39.5 |
| | 5.2 | 79.2 | 37.1 | 15.2 | 285 | 26.8 | 55.0 |
| | 5.0 | 78.5 | 35.4 | 8.2 | 285 | 17.5 | 59.9 |
| | 4.3 | 72.3 | 48.9 | 13.5 | 301 | 20.9 | 57.7 |
| | 5.0 | 79.4 | 32.5 | 9.5 | 285 | 16.2 | 55.6 |

4. 還元ーカチオン化天然高分子による親水化

羊毛を亜硫酸ナトリウムまたは重亜硫酸ナ トリウム処理浴中にカチオン活性剤を添加す ると、毛織物の防縮性が増進し染料、防虫加 工剤などの羊毛繊維への吸収を促進し、吸湿 性を向上すると言われている。

人髪保護に関する最近の特許によると、 通常の処理剤への添加剤として、プロテインまたはケラチン加水分解物及びカチオン 化プロテイン誘導体を使用する傾向が顕著 である。

これらの化合物が人髪に吸着されて酸化または還元処理時にキュチクル表面を改質する と考えられ、損傷した人髪の保護、保湿性 及び櫛通りを良くする効果があると言われ ている。

そこで、親水性、吸湿性が高いカチオン化 天然高分子を羊毛に使用し、その物性、染色 性に及ぼす効果について検討した。

4-1 試験条件

前処理条件及びカチオン化天然高分子処理条件は表6のとおりである。

表6 前処理条件及びカチオン化天然高分子の加工方法 試料:編地(丸メリヤス)

| 前処理条件等 | 処 理 方 法 |
|------------------------|---|
| 未 処 理 | 非イオン活性剤 $2g/1$ 、 $50°$ C、 30 分洗浄し、水洗し自然乾燥する。下記の前処理試料はこれを用いる。 |
| NaOH 処 理 | NaOH濃度: 0.1 N、 0.5 N、 10 分処理、芒硝濃度: 30 %、処理温度: 40 °C、浴比: $1:30$ 、 後処理=酢酸 $2g/1$ 室温中和処理 10 分、リン酸級衝溶液 $2g/1$ で 30 分中和処理 |
| 過酸化水素処理 | H ₂ O ₂ 濃度:25cc/1、30分処理、ビロリン酸ナトリウム2g/1、炭酸ナトリウム1g/1、 浸透剤0.5g/1、芒硝濃度:30%、処理温度:50℃ 浴比:1:30、 |
| DCCA処理 | DCCA濃度:4%o.w.f.、芒硝濃度:10%o.w.f.、酢酸pH4.8に調整、浸透剤0.5g/1 処理温度:25~35℃、30分処理、浴比:1:30、 脱塩素処理:メタ亜硫酸ナトリウム2.5g/1、50℃、20分処理 |
| カチオン化 天然高分子 加工条件 | コラーゲン2%sol、50°C、30分、浴比1:30、湿元剤使用量0.5%sol. 処理後=水洗-自然乾燥-ホフマンブレス (スチーム20秒-ベーキング10秒-バキューム10秒) |
| 加工処理機 | 試験機は全てミニカラー染色試験機使用 |

4-2 カチオン化天然高分子の構造

カチオン化天然高分子の構造は図17に示す とおりプロテインに第四級アンモニウムを結 合させてカチオン化したものである。吸湿性、 抗菌性などの性質を持つ。

ここでは主にカチオン化したコラーゲン (以後KCと記す)を用いて試験し、ケラチン、カゼインについても検討した。

A:コラーゲン、ケラチン、カゼインポリペプタイドを構成する種々のアミノ酸の側鎖

R:ヤシ油アルキル 分子量:700~1000

図17 カチオン化天然高分子の構造

4-3 カチオン化加水分解コラーゲンによる処理方法

図18にKC濃度2%sol、亜硫酸ナトリウム 0.5%、50℃で処理したときの、KCの吸尽 率を示す。

未処理とNaOH前処理では図に示すように NaOH処理により1割程度吸尽率を向上させ る。処理時間は初めの5分間で急激に吸尽さ れ、処理時間30分程度で吸尽率はほぼ平衡に 達する。図19にKC濃度を変えたときの30分 処理後の吸尽率を示す。また、亜硫酸ナトリ ウム(還元剤)使用の有無についても試験した。

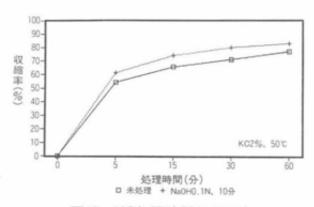


図18 KC処理時間と吸尽率

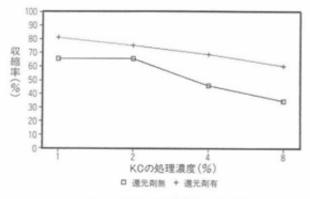


図19 KC処理濃度と吸尽率

還元剤を使用すると、吸尽率は向上する。

また、KC使用量を多くすると吸尽率は低下するが、試料重量当りの吸着量は増加する。表7に還元剤の違いによるKCの吸尽率等の比較を示す。還元剤の違いによってそれほど大きな違いは無いが、吸尽率は亜硫酸ナトリウムが最も高い。また、文献によると、亜硫酸塩の共存により、羊毛に防縮性を与えることが報告されており、ここでは亜硫酸ナトリウムを使用することとした。

亜硫酸ナトリウムの使用量及び処理温度は、 羊毛の損傷が少なく、KCとチオール基との 結合が起こりやすい条件が必要である。検討 の結果、処理温度は50℃、亜硫酸ナトリウム 使用量0.5%sol及びpHは中性が最も適当と 判断し、以後、この条件で実験を進めること とした。

表7 カチオン化天然高分子加工における還 元剤の違いによる物性への影響 (編地:高分子使用濃度 2%)

| 還元剤の種類 使用濃度 0.5% | 高分子 吸尽率 | 重量增加率 | 染料吸 尽率 | 吸湿率 90/30 | 収縮率 |
|---------------------|------------|-------|-----------|--------------|------|
| 亜硫酸ナトリウム | 78.4 | 0.90 | 62.5 | 18.5 | 9.2 |
| MEAS | 68.5 | 0.75 | 63.9 | 18.5 | 10.4 |
| チオケリコール酸アンモニウム | 65.7 | 0.54 | 70.4 | 17.8 | 10.1 |
| メタ亜硫酸ナトリウム | 74.2 | 1.08 | 62.9 | 17.4 | 8.6 |
| 酸性亜硫酸ナトリウム | 74.3 | 0.94 | 62.3 | 18.2 | 13.6 |

図20、21にKC処理濃度と染料吸尽率、吸 湿率及び面積収縮率を示す。

染料吸尽率はKC1%濃度で最高となり、処理濃度が高くなるにつれて吸尽率は低下する。KCの吸収が多くなると、表面に付着したKCが染料の吸収を阻害するためと考えられる。 染料吸尽試験において還元剤を使用しない試料は、KCの遊離が多く発生する。また、先に還元剤で処理し、別浴でKC処理をした試料もKCの遊離が発生する。このことは、還元剤を同浴で処理することがKCを羊毛と反応させ、強く結合させることが分かる。吸湿性は付着量が多くなるとわずかであ

るが向上する。

面積収縮率は処理濃度にともなって減少し、 2%濃度でほぼ平衡に達する。その効果は未 処理のものに比べ40%程度減少させ、防縮効 果のあることを示したが、防縮性能は期待し たほどの結果は示さなかった。

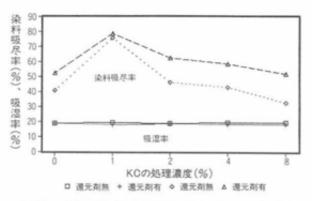


図20 KC処理濃度と染料吸尽率、吸湿率

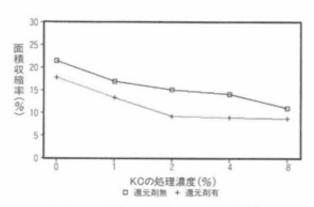


図21 KC処理濃度と面積収縮率

表8にコラーゲン、ケラチン及びカゼイン 天然高分子で加工した編地の物性を示す。

ケラチンは染料吸尽率が最も高く、面積収 縮率はコラーゲンとカゼインが良い結果を示 している。また、吸水速度、吸湿性はカゼイ ンが最も良い性能を示した。

表8 各種カチオン化天然高分子加工編地の物性 (高分子使用濃度 2%)

| 試料No. | 週元剤 | 吸尽率 | 重量增加 | 吸水性 (秒) | 吸湿速度 90/30 | 染料吸収 | 収縮率 (%) |
|-------|------|------|------|------------|---------------|------|------------|
| ブランク | ブランク | | | 44.3 | 18.9 | 40.8 | 21.5 |
| コラーゲン | 有 | 81.4 | 0.90 | 33.6 | 18.5 | 62.5 | 9.2 |
| ケラチン | 有 | 93.8 | 0.39 | 30.3 | 19.4 | 58.7 | 11.8 |
| カゼイン | 有 | 91.7 | 0.53 | 28.6 | 20.2 | 56.1 | 9.2 |

4-4 化学的前処理羊毛のカチオン化天然 高分子加工

表8に示した化学的前処理と還元-カチオン化天然高分子加工について検討した。

KCの吸尽率(図22)は薬品で前処理することにより高くなる。その中でもDCCA処理 が最も高い吸尽率を示す。

面積収縮率(図23)はDCCAを除いて低下 し、過酸化水素前処理が最も小さい値を示し、 防縮加工法として利用できる可能性を示した。 吸水速度は前処理による効果は少なく、顕著

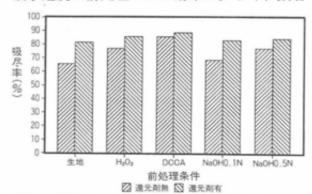
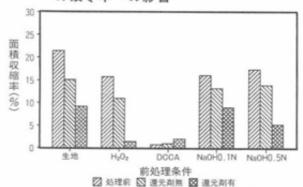


図22 KC処理における前処理条件と還元剤 の吸尽率への影響



KC処理における前処理と面積収縮率

表9 カチオン化天然高分子加工織物のK/S (高分子使用濃度 2%)

| 試 | 料 | K/S |
|-------------------------------|-------|------|
| 生地 | 無 | 14.6 |
| | コラーゲン | 16.2 |
| | ケラチン | 14.9 |
| | カゼイン | 14.0 |
| NaOH | 無 | 16.4 |
| | コラーゲン | 15.9 |
| | ケラチン | 14.1 |
| | カゼイン | 14.2 |
| H ₂ O ₂ | 無 | 11.5 |
| | コラーゲン | 12.1 |
| | ケラチン | 11.7 |
| | カゼイン | 10.9 |

図23

な傾向は見られなかった。

また、吸湿性は前処理時の吸湿性よりやや 低下する結果であった。

表9にNaOH及び過酸化水素前処理したも のへの各天然高分子加工したものを染色した 時のK/Sを示す。K/Sは表にある試料を 同浴で通常の100℃染色した結果である。

K/SはNaOHを除いてコラーゲン処理したものが濃色に染色される。

表10に曲げ特性及び圧縮特性の結果を示す。加工することにより、曲げ特性Bはやや大きくなる。コラーゲンの2HBは曲げによる回復性が向上する傾向を示す。圧縮特性の回復性(RC)は現状維持かまたは低下傾向を示す。しかし、手触りなどによる官能検査による風合は天然高分子加工前とほとんど差は認められず、ナチュラルな状態を保持することが確認できた。

表10 カチオン化天然高分子加工織物の曲げ特性及び圧縮特性

| 試 | 料 | 曲げ | 特性 | 圧 縮 特 性 | | | | |
|-------------------------------|-------|--------|--------|---------|-------|------|-------|-------|
| gar. | 41 | В | 2HB | LC | WC | RC | TO | TM |
| 生 地 | 無 | 0.1086 | 0.0410 | 0.361 | 0.200 | 51.9 | 0.819 | 0.596 |
| | コラーゲン | 0.1112 | 0.0415 | 0.364 | 0.206 | 50.4 | 0.855 | 0.628 |
| | ケラチン | 0.1112 | 0.0444 | 0.342 | 0.210 | 51.3 | 0.861 | 0.615 |
| | カゼイン | 0.1113 | 0.0421 | 0.353 | 0.192 | 51.1 | 0.826 | 0.609 |
| NaOH | 無 | 0.1112 | 0.0471 | 0.326 | 0.226 | 46.3 | 0.941 | 0.664 |
| | コラーゲン | 0.1101 | 0.0439 | 0.362 | 0.198 | 50.6 | 0.862 | 0.653 |
| | ケラチン | 0.1136 | 0.0543 | 0.362 | 0.215 | 46.2 | 0.895 | 0.658 |
| | カゼイン | 0.1128 | 0.0516 | 0.360 | 0.217 | 46.4 | 0.907 | 0.666 |
| H ₂ O ₂ | 無 | 0.1128 | 0.0499 | 0.352 | 0.195 | 51.3 | 0.831 | 0.610 |
| | コラーゲン | 0.1119 | 0.0379 | 0.347 | 0.215 | 50.8 | 0.906 | 0.657 |
| | ケラチン | 0.1147 | 0.0435 | 0.344 | 0.223 | 47.6 | 0.906 | 0.647 |
| | カゼイン | 0.1156 | 0.0478 | 0.384 | 0.187 | 49.6 | 0.842 | 0.648 |

5. まとめ

羊毛の親水化方法として特にNaOH及びカチオン化天然高分子の利用方法について検討した。NaOHは強アルカリのため羊毛加工には利用される機会が少ない薬剤である。しかし、ここで検討した濃厚な芒硝溶液中で低温、短時間であれば羊毛を強く損傷することはないことが分かった。しかし、この処理が羊毛のごく表面のみに作用させる方法は見つからなかった。

また、カチオン化天然高分子による羊毛の 処理加工は、過酸化水素前処理によってDC CA処理と同等の性能を示したことは興味あ ることである。カチオン化天然高分子は文献 によると分子量によって防縮効果が異なると の提言もあり、今後の課題としたい。

最後に、この研究にご協力いただいた各位

にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 改森:染色工業 Vol.38 No.10 519
- (2) 改森:染色工業 Vol.40 No.6 286
- (3) 浅井: テキスタイル ファッション Vol.11 No.10 579
- (4) G. P. Norton: Tex. R. J 1031 (1967)
- (5) N.H.Leon: T.Inst. Vol.17 No.1 1975
- (6) M. R. Julia: JSDC Vol.101 No.2 1985
- (7) N. Gomez : T. Text. Inst Vol.85 No.2 1994
- (8) C. M. Carr: JSDC Vol.109 No.1 1993
- (9) A. B. Ramgulam: Tex. R. J Vol.62 No.7 1992