

イソシアナート化合物による羊毛の処理と その機械的性質への影響

小原奈津子・滝沢智嘉・豊田春和

Treatment of wool with isocyanates and
its effects on the mechanical properties

Natsuko KOHARA, Chika TAKIZAWA and Harukazu TOYODA

Wool fibers were treated with cyclohexyl and α -naphthyl isocyanates (designated as CI and NI, respectively) in N, N-dimethylformamide, and their contents of cystine and cysteine and the effects of these treatments on several mechanical properties were investigated. Treatments with CI and NI were found to have very little effect on the contents of cystine and cysteine. Treatments with phenyl isocyanate, phenyl glycidyl ether, CI and NI were found to affect on the extension set of wool fibers. The tensile strength under standard conditions was decreased, and the young's modulus and toughness in water were increased by these treatments.

1. 緒言

羊毛繊維は、クチクルとコルテックスの2種の細胞層からなり、その主成分はケラチンタンパク質であるが、そのほかに各種の非ケラチンタンパク質も含まれている。主成分のケラチンも単一のタンパク質ではなく、イオウ含量やアミノ酸組成を異にする分子種が存在することが知られている。コルテックス中のマイクロフィブリルを構成しているケラチン分子は規則的二次構造である α -ラセン構造を呈し、その分子鎖間にはシスチン残基によるジスルフィド架橋結合が形成されており、さらに水素結合や疎水結合などの二次的結合（非共有結合）によって、その独特の高次構造が保持されている¹⁾。

このような羊毛繊維を約2.5%以上伸長すると、この分子内水素結合が形成されている α -ラ

セン構造が変化し始め、伸びが30%に達すると、それが分子鎖間に新しい水素結合を形成して β -構造に変わるといわれている²⁾。

羊毛繊維のこのような複雑な構成要素がそれぞれそのセット性に関与するため、セット機構の解明が困難となっている。これまでに提唱されている羊毛のセット機構は、そのケラチンのシスチン残基とシステイン残基との間のジスルフィド基とチオール基の交換反応によるシスチン架橋の再編成を重視する立場、水素結合、疎水結合などの二次的結合の変化を重視する立場、およびその二次構造の α -ラセン構造から β -構造への変化を重視する立場とに大別される。しかし、羊毛のセット機構は、セット条件によって異なるのではないかと考えられる¹⁾。

先に、羊毛繊維中のジスルフィド架橋を増強

し、そのセット性への影響を検討したところ、ジスルフィド架橋の増加は必ずしもセット性の向上に効果があるとはいえず、むしろセット性はポリペプチド鎖間の二次的結合の再配列に依存している可能性が示唆された³⁾。次に羊毛ケラチンの分子鎖間の疎水結合を増強する目的で、ブチルイソシアナート (BI) 処理により疎水性のアルキル基を導入した。この場合、低温水中では織物のプリーツセット性は向上したが、高温水中ではセットは維持されなかった⁴⁾。次に羊毛繊維中に親水基を導入するためグリシドール (G) 処理を行った。しかし、このG処理は、プリーツセット性への著しい効果が認められず、単繊維の伸長セット性試験ではむしろ過収縮が認められた⁵⁾。MilliganとWolframは、羊毛にかさ高い基を導入するとセット性の向上に効果があると報告している⁶⁾。そこで、羊毛繊維中にかさ高いフェニル基を導入するため、フェニルイソシアナート (PI)⁷⁾およびフェニルグリシジルエーテル (PGE) 処理⁵⁾を行った。これらの処理は共に、織物のプリーツセット性および単繊維の伸長セット性の向上に明らかな効果が認められた。

今回、6員環の脂環式化合物であるシクロヘキシルイソシアナート (CI)、およびフェニルイソシアナートよりさらにかさ高い α -ナフチルイソシアナート (NI) と羊毛との反応を検討した。一般に、天然繊維に化学処理を施した場合、強度低下や黄変など改質対象以外の性能が低下することがしばしばある。また、繊維の引張特性は繊維の分子鎖の構造変化を反映するものであり、特に水中での繊維の引張特性は、水中での伸長固定によって行われる伸長セット性との関連が期待される。そこで、これらの処理羊毛単繊維について、標準状態あるいは異なる温度の水中における機械的特性について検討し、前回⁵⁾報告したBI, PI, GおよびPGE処理試料の結

果と比較した。さらにCIおよびNI処理による羊毛中のシスチンおよびシステイン含量の変化についても検討した。

2. 実験

2.1 試料および試薬

試料： リンコロン羊毛繊維 (ニュージーランド産、国際羊毛事務局より提供) および毛添付白布 (JIS L0803準拠 染色堅ろう度試験用、日本規格協会) を48時間および24時間それぞれジエチルエーテルでソックスレー抽出を行った。

試薬： シクロヘキシルイソシアナート (CI) および α -ナフチルイソシアナート (NI) は試薬一級のものに五酸化リンを加え、減圧蒸留して用いた。N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) は減圧蒸留した後、硫酸カルシウム (Drierite) で乾燥したものを用いた。

2.2 イソシアナート処理

試料約500mgを五酸化リンの存在下で24~48時間真空乾燥後、乾燥DMF中で膨潤させた。試料を所定濃度のCIあるいはNIのDMF溶液中 (浴比 1:50) に移し、窒素雰囲気中、60°Cあるいは65°Cで、2~6時間振とうして反応させた。反応終了後、その試料をDMF, エタノール, 水の順で十分に洗浄した。付加率は、処理後の試料の乾燥重量の増加から求めた。

2.3 シスチンおよびシステインの定量

シスチンの定量はCavalliniらの方法⁸⁾に従って行った： 五酸化リン存在下で24~48時間真空乾燥し、精秤した6mgの試料を窒素雰囲気下で、6N塩酸12mL中、105°Cで24時間加水分解した。その後、炭酸水素ナトリウムを加えて中和した。共栓付試験管に尿素1.44g, 0.1Mエチレンジアミン四酢酸ナトリウム (Na-EDTA) 溶液0.1mL, 加水分解液0.5mL, 2.5% (w/v) ホウ素酸水

素ナトリウム溶液 1 ml, 水の順で加え全量を 3 mlにし, 38°Cで30分間振とうした。さらに, 5×10^{-4} Mのリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) を含む0.2N塩酸を0.5ml加え, アセトン 2 ml, 0.05Mの5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸) (DTNB) 溶液0.5ml, 水を加え全量を 6 mlにし, 窒素雰囲気下で15分間放置し, 波長412nmにおける吸光度を測定した。測定したシスチン (Cys) + システイン (CySH) 量から別に測定したCySH量を減じ, Cys量を求めた。

CySHの定量はToitらの方法⁹⁾に従って行った: 上限30mgの試料を五酸化リン存在下で24~48時間真空乾燥後精秤し, 15% (w/v) 硫酸 1 ml中, 105°Cで4時間, 加水分解した。加水分解液 1 mlに 1 Mトリス緩衝溶液10ml, DTNB溶液 1 ml, 3 Mトリス溶液 2 mlを加え, 波長412nmにおける吸光度を測定した。

2.4 引張強伸度試験

標準状態 (20°C, 65% R.H.) における引張強伸度試験: 試料を調湿し, テンシロン UCT 500 (オリエンテック社製) に95mmのつかみ間隔で取り付け, 毎分20mmの速度で引張試験を行った。

水中における引張強伸度試験: あらかじめ, 測定する所定温度の水中に浸漬しておいた試料を95mmのつかみ間隔で上記の試験機に取り付けた。20, 30, 40, 50, 60および70°Cの水中で, 標準状態の場合と同様に引張試験を行った。

前報⁵⁾と同様に, 引張試験には, 直径48~54 μm の羊毛単繊維を用いた。そして, 得られた各荷重-伸長曲線より, 引張強度 (kg/mm^2), 伸び率 (%), 初期ヤング率 (kg/mm^2) および破壊仕事量 ($\text{g} \cdot \text{cm}$) を求めた。なお, 破壊仕事量は, 荷重-伸長曲線の積分値より算出した。

2.5 伸長弾性率

JIS L1013を参考にして, 20°Cあるいは70°C

の水中で20%伸長時の伸長弾性率を求めた: 試料には, 直径48~54 μm の羊毛単繊維を用いた。試料を95mmのつかみ間隔で同上の引張試験機に取り付けた。毎分20mmの引張速度で試長の20%まで伸長し, 荷重をかけたまま15分間放置した後, 除重し5分間放置した。再び同じ速度で一定伸びまで伸長し, 荷重-伸長曲線から残留伸びを求め, 次式により伸長弾性率を算出した。試験回数は各試料につき5回とし, その平均値で表した。

$$\text{伸長弾性率 (\%)} = \frac{\ell - \ell_1}{\ell} \times 100$$

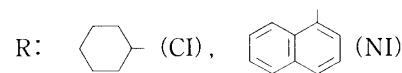
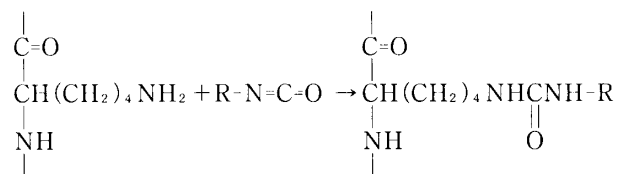
ℓ : 20%伸長時の伸び (mm)

ℓ_1 : 残留伸び (mm)

3. 結果と考察

3.1 羊毛のCIおよびNI処理

イソシアナートは, 羊毛のポリペプチド鎖を構成するアミノ酸残基の側鎖のアミノ基, 水酸基, カルボキシル基およびチオール基などの反応性官能基に付加することが知られている¹⁰⁾。たとえば, リジン残基のアミノ基に対して, 次のように反応する。



イソシアナートと反応するこれらの官能基は, 一般に親水性であるため, イソシアナート処理により羊毛中の親水基が減少する。そして, CI処理によりシクロヘキシル基が, NI処理によりナフチル基が導入される。

イソシアナート処理で溶媒として用いたDMFは, 羊毛繊維を膨潤させ, 試薬を羊毛のケラチン構造への浸透を促進する働きがある¹¹⁾。また,

反応温度70°C以上で羊毛のイソシアナート処理を行うと若干の黄変が認められた^{3,12)}。そこで、あらかじめ乾燥DMF中で羊毛試料を膨潤させ、窒素雰囲気中で、60°Cあるいは65°Cで反応させた。

表1に羊毛のCIおよびNI処理条件とイソシアナートの付加率を示す。2.50あるいは5.00g/g・woolのCIを含むDMF溶液中で60°Cあるいは65°C

で羊毛織物を2時間あるいは6時間反応させたところ、付加率2.6~11.0%のCI処理羊毛織物を得た。CI処理羊毛織物は、CI濃度、反応温度および反応時間のいずれの条件を強化しても、付加率は高くなる傾向を示す。また、CI処理羊毛織物の未処理羊毛織物との色差 (ΔE^*_{ab}) は2.57~2.76であったが、この値は他のイソシアナート処理に比較して著しいものではない。

Table 1 Reaction conditions of cyclohexyl and α -naphthyl isocyanate with wool fabrics and fibers.

Sample	Reaction conditions			Add-ons (%)
	Conc. (g/g·wool)	Temp. (°C)	Time (h)	
cyclohexyl isocyanate				
Wool fabrics	2.50	60	2	2.6
	2.50	60	6	5.9
	5.00	60	6	8.0
	5.00	65	6	11.0
Wool fibers	1.25	60	2	5.5
	1.88	60	2	6.2
	2.50	60	2	6.4
α -naphthyl isocyanate				
Wool fabrics	5.07	60	6	4.1
	5.07	65	6	58.0
Wool fibers	3.38	60	2	0.1
	3.38	60	4	1.5
	3.38	60	6	24.5
	5.07	60	2	1.6
	5.07	60	4	7.1
	5.07	60	6	37.1

1.25~2.50g/g・woolのCIを含むDMF溶液中で60°Cで羊毛繊維を2時間反応させたところ、付加率5.5~6.4%のCI処理羊毛繊維を得た。羊毛繊維の場合、濃度が高くなるに従い、付加率はやや高くなっているが、条件による付加率の差は著しくない。

一方、5.07g/g・woolのNIを含むDMF溶液中で60°Cあるいは65°Cで羊毛繊維を2時間反応させたところ、付加率4.1%と58.0%のNI処理羊毛繊維を得た。反応温度65°CでのNIの付加量は急激に増加しており、このNI処理の最高付加率58.0%は、先のような様式で付加反応が進むと仮定すると、3429 μ mol/g・woolのNIが付加したこと

に対応する。この高付加のNI処理羊毛繊維では、全てのNIが化学的に結合しているのではなく、一部は物理的に吸着していることが考えられる。また、未処理羊毛繊維に対するNI処理羊毛繊維の ΔE^*_{ab} は、2.00~8.81の範囲にあり、付加率が増加すると ΔE^*_{ab} も高くなる傾向を示した。次に羊毛繊維を60°C、3.38あるいは5.07g/g・woolの濃度のNIを含むDMF溶液中で、それぞれ2~6時間反応させたところ、付加率0.1%~37.1%のNI処理羊毛繊維を得た。NIが高濃度の場合と低濃度の場合の付加率を比較すると、いずれの温度でも濃度の高い条件の方が、NIの付加量は大きくなっている。また、濃度にかか

Table 2 Reaction conditions of wool fibers.

Sample	Reaction conditions				Add-ons (%)
	Reagent	Conc. (g/g・wool)	Temp. (°C)	Time (h)	
Untreated wool	-	-	-	-	-
SF-CI	Cyclohexyl isocyanate	2.50	60	2	6.6
SF-NI	α -Naphthyl isocyanate	5.07	60	4	7.1
SF-BI-1	Butyl isocyanate	0.97	60	24	7.0
SF-BI-2	Butyl isocyanate	0.48	60	24	5.8
SF-PI-1	Phenyl isocyanate	1.54	60	2	6.4
SF-PI-2	Phenyl isocyanate	1.54	60	4	5.4
SF-Control-1 ^{a)}	-	-	60	6	-
SF-G	Glycidol	11.22	60	2	5.0
SF-PGE	Phenyl glycidyl ether	3.91	60	5	5.9
SF-Control-2 ^{b)}	-	-	60	2	-

a) SF-Control-1 was treated in DMF at 60°C for 6 h without isocyanates.

b) SF-Control-2 was treated in ethyl alcohol at 60°C for 2 h without epoxides but in the presence of 1N NaCl.

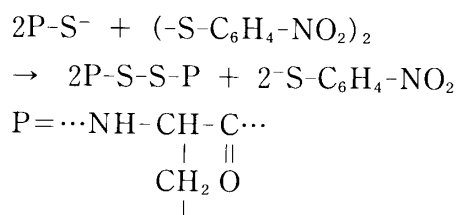
わらず、2時間の反応ではNIはほとんど付加していないが、6時間で急激にNIの付加量が増加しており、NIと羊毛の反応は急激に進むものと考えられる。

表2に本研究の各試験に用いた試料の処理条件および付加率を略称と共に示す。いずれも付加率が約5～7%の試料を用いた。Controlは、処理剤を加えずに各処理と同様の操作をおこなったコントロール試料である。SF-Control-1は60°CのDMF中で6時間、SF-Control-2は触媒である1N塩化ナトリウム水溶液の存在下60°Cのエタノール中で2時間、それぞれ加熱し、洗浄した。

3.2 CIおよびNI処理羊毛のシスチンおよびシステイン含量

羊毛のエポキシド処理では、シスチン(Cys)含量が減少したが⁹⁾、これはケラチン分子鎖内および鎖間のジスルフィド結合の開裂を示唆し、処理試料の機械的強度およびセット性に影響を及ぼす。そこで、CIおよびNI処理羊毛試料についても、Cysおよびシステイン(CySH)を定量した。

タンパク質の加水分解物をアミノ酸分析計でCysとCySHを定量的に分析することは困難である。Ellman¹³⁾が開発したDTNBを用いて、ジスルフィドとチオールとの交換反応によりCysおよびCySHの定量を行った¹⁴⁾。DTNBは芳香環を有するジスルフィドで、タンパク質のチオール基と容易に交換反応をおこし、次式のように2-ニトロ-5-チオベンゾエート(TNB)アニオンを生成する。



このTNBアニオンが波長412nmで強い吸光を示し、チオール基の比色定量に用いられる。本研究では、これを応用したCavalliniらの方法⁸⁾でCys定量を、Toitらの方法⁹⁾でCySH定量を行った。

CIおよびNI処理試料のCysおよびCySH含量を表3示す。CIおよびNI処理試料のCysならびにCySHの含量は、未処理やコントロール、BIおよびPI処理試料と大きな差異は認めらず、イソシアナート処理によるジスルフィド架橋への影響は少ないと考えられる。

Table 3 Cystine and cysteine contents of wool fibers.

Sample	Cystine ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{wool}$)	Cysteine ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{wool}$)
Untreated wool	662	26
SF-CI	629	25
SF-NI	623	25
SF-BI-2	633	18
SF-PI-2	652	20
SF-Control-1 ^{a)}	585	20
SF-G	357	18
SF-PGE	506	32
SF-Control-2 ^{b)}	617	26

a) SF-Control-1 was treated in DMF at 60°C for 6 h without isocyanates.

b) SF-Control-2 was treated in ethyl alcohol at 60°C for 2 h without epoxides but in the presence of 1N NaCl.

3.3 CIおよびNI処理羊毛繊維の機械的特性

3.3.1 標準状態における引張特性

羊毛の改質を目的とした化学処理を行う場合、その処理により羊毛の機械的強度が低下したり、繊維が剛直になるのは望ましくない。そこで、標準状態におけるCIおよびNI処理羊毛単繊維の引張強伸度試験を行い、未処理および他の処理試料の結果⁵⁾と比較した(表4)。

標準状態では、CI処理試料が未処理試料の55%、NI処理試料が未処理試料の53%まで強度が低下している。化学処理を行うとその処理試料の引張強度はしばしば低下するが、CI、NI、PIおよびPGE処理試料の引張強度は未処理試料の69~52%も低下しており、これらの処理のいずれもが、羊毛のセット性の向上に効果が認めら

れたこと¹⁵⁾より、羊毛のセット性と引張強度の低下との間に関連性のあることが予想される。

CIおよびNI処理試料の伸び率は、他のイソシアナートおよびエポキシド処理試料とほぼ同程度の値を示しており、未処理試料の伸び率の83%および80%に減少している。

CI処理試料の初期ヤング率は、未処理試料の36%も値が増加している。一方、NI処理試料はPI処理試料と同程度の値であり、未処理試料の75%の値である。従って、付加率が7%前後の処理では、CI処理により羊毛繊維は剛直になり、NI処理では羊毛繊維は柔らかくなるといえる。CIおよびNI処理は、共に羊毛繊維中にかき高い基を導入する処理であるが、この初期ヤング率の違いは、処理条件が異なることに原因が

Table 4 Mechanical properties of wool fibers treated with isocyanates and epoxides under the standard conditions (20°C, 65%R. H.).

Sample	Tensile strength (kg/mm ²)	Extention (%)	Young's modulus (kg/mm ²)	Toughness (g·cm)
Untreated wool	20.0	35.1	491.7	44.8
SF-CI	11.0	29.0	671.0	47.6
SF-NI	10.6	28.0	368.4	43.9
SF-BI-1	16.7	30.2	529.0	38.3
SF-PI-1	13.8	32.8	353.0	64.5
SF-Control-1 ^{a)}	18.5	34.4	498.7	42.9
SF-G	16.7	33.6	491.7	40.0
SF-PGE	10.3	26.0	567.7	41.7
SF-Control-2 ^{b)}	20.8	35.0	505.6	48.5

a) SF-Control-1 was treated in DMF at 60°C for 6 h without isocyanates.

b) SF-Control-2 was treated in ethyl alcohol at 60°C for 2 h without epoxides but in the presence of 1N NaCl.

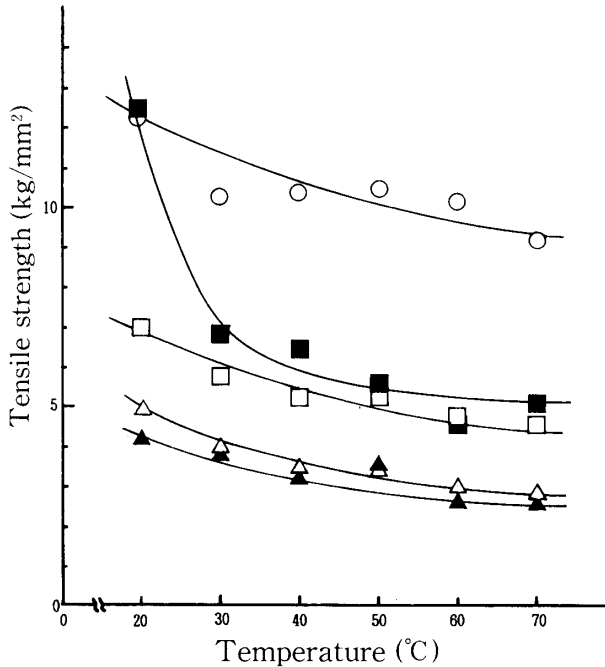


Fig. 1 Tensile strength of wool fibers treated with isocyanates and epoxides at different temperatures in water.

Untreated wool:—○—
 SF-CI(6.6%):—▲— SF-NI(7.1%):—△—
 SF-PI-1(6.4%):—■— SF-PGE(5.9%):—□—

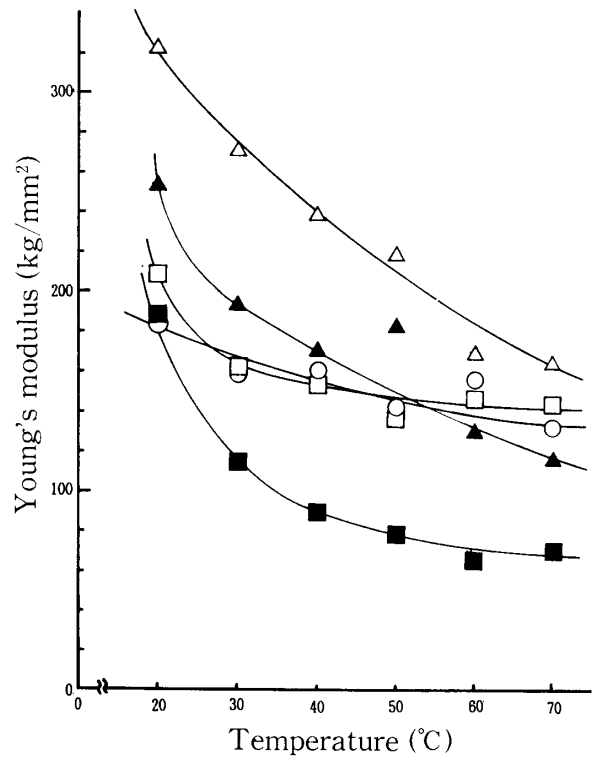


Fig. 2 Young's modulus of wool fibers treated with isocyanates and epoxides at different temperatures in water.

Untreated wool:—○—
 SF-CI(6.6%):—▲— SF-NI(7.1%):—△—
 SF-PI-1(6.4%):—■— SF-PGE(5.9%):—□—

あるのではないかと考えられるが、まだ明らかではない。

CIおよびNI処理試料の破壊仕事量は、処理による大きな影響は認められず、未処理試料とほぼ同じ値を示している。

3.3.2 水中における引張特性

本研究の羊毛単繊維の伸長セット性試験は、水中で伸長固定およびセットの評価を行っているため、水中における未処理および化学処理試料の引張特性について検討した。未処理試料を標準状態での場合と比較すると、同温の水中で

は、引張強度が約60%、初期ヤング率は約40%、破壊仕事量は約45%にそれぞれ減少し、伸び率は約30%増加した。さらに水温の上昇に伴い、羊毛の水素結合などが破壊され、引張強度、初期ヤング率および破壊仕事量が共に低下し、伸び率が増加するが、これは羊毛の水素結合が破壊されるためと考えられる。まず、水中と標準状態との引張特性を検討すると、標準状態での値に対する水温20°Cの水中における値の割合は、CI処理試料では、引張強度が75%、初期ヤング率は38%、破壊仕事量は78%にそれぞれ減少し、伸び率は46%増加している。一方、NI処理試料

の場合、引張強度および初期ヤング率の減少はそれぞれ、92%および88%に留まり、伸び率は55%、破壊仕事量は9%増加しており、変化の程度がCI処理試料の場合とやや異なる。

次に、水中での引張特性の温度変化を、伸長セット性が向上したPI, PGE, CIおよびNI処理試料について比較する。図1に水中での引張強度の温度変化を示す。CI処理試料の引張強度は未処理試料の約51~73%で、水温の上昇に従いやや低下している。NI処理試料の引張強度も、未処理試料の約58~80%で、その挙動もCI処理試料と同様の傾向を示している。

CIおよびNI処理試料の伸び率は、未処理試料とほぼ同程度であり、SF-CIでは40°C以上で、SF-NIでは50°C以上で共に、温度が高くなるにつれて伸び率が増加する傾向がみられるが、概して、その挙動は複雑である(表5)。

図2に初期ヤング率の温度変化を示す。CI処理試料は、20~50°Cまでは未処理試料より高い値を示しているが、温度の低下率は大きい。NI処理試料の場合、低下率は大きい測定温度範囲内では未処理試料より常に高い値を示している。また、PI処理試料でも30°Cで低下がみられる。このように未処理羊毛と比較すると処理羊毛の初期ヤング率は20~30°Cもしくはそれ以上の温度で大きく低下している。ヤング率は繊維内部構造と密接な関係をもつことから、CI, NIおよびPI処理試料では、水温の上昇による繊維構造の変化がやや大きいことが考えられる。

また、CI, NI, PIおよびPGE処理試料の破壊仕事量は、未処理試料と比較すると高い値を示している。一方、伸長セット性の向上に効果の認められなかったBIおよびG処理試料の破壊仕事量は、未処理試料の値に比べて小さい。CI, NI, PIおよびPGE処理による単繊維の伸長セット性の向上とこれらの破壊仕事量の増加は何らかの関係があるかもしれない。また、CI処理試

料では60°Cで、NI処理試料では30°Cと60°Cで大きく低下しており、この温度付近で繊維構造が変化していることが推測される。

以上の標準状態および水中での引張試験の結果より、伸長セット性が向上した処理試料の引張特性には、以下の共通点があることが明らかになった。1)標準状態における引張強度の低下、2)水中における初期ヤング率の増加、3)水中での破壊仕事量の増加があげられる。しかし、これらの特性の変化と伸長セット性の向上との関係を明らかにするには、さらに綿密な検討が必要であろう。

3.3.3 伸長弾性

一般に、伸長弾性は繊維の分子構造と密接な関係があり、羊毛繊維は優れた伸長弾性を示すが、化学処理で新しい官能基が導入されることにより伸長弾性が変化する可能性がある。そこで、CIおよびNI処理試料の伸長弾性率を測定し、未処理および他の処理試料の結果と比較検討した。

表6にCIおよびNI処理試料の伸長弾性率を示す。

CI処理試料は、20°Cの水中における伸長弾性率は高く、20%伸長時の永久変形量が少ないが、70°Cの水中ではわずかながら低くなり、BI処理試料の場合と類似している。NI処理試料の伸長弾性率は、20°Cの水中ではわずかながら伸長弾性率は低下しているが、70°Cの水中では20°Cの場合より値が高い。この傾向はPI処理試料と類似している。

ここで行った実験条件では、伸長セット性との明確な関連は認められなかったが、この点についてはさらに実験条件を変えて検討する必要がある。

Table 5 Mechanical properties of wool fibers treated with isocyanates and epoxides at different temperatures in water.

Sample	Temp. (°C)	Tensile strength (kg/mm ²)	Extention (%)	Young's modulus (kg/mm ²)	Toughness (g·cm)
Untreated wool	20	12.3	45.7	183.6	20.0
	30	10.3	44.6	158.0	23.4
	40	10.3	48.1	161.3	27.1
	50	10.9	46.0	162.1	23.1
	60	10.1	46.3	156.8	24.2
	70	9.0	50.7	132.1	23.0
SF-CI	20	8.3	42.3	254.9	37.5
	30	7.6	46.2	194.6	33.9
	40	6.5	41.8	170.2	29.1
	50	7.1	43.9	182.9	35.0
	60	5.2	45.4	129.8	26.6
	70	5.1	47.1	116.1	25.2
SF-NI	20	9.8	43.5	320.3	47.8
	30	7.9	41.6	272.6	35.8
	40	7.0	41.9	238.0	32.3
	50	6.9	44.7	216.6	32.9
	60	5.9	44.6	167.5	28.6
	70	5.5	45.9	163.3	29.2
SF-BI-1	20	9.7	39.9	138.3	19.4
	30	9.5	42.2	128.5	20.6
	40	8.3	44.0	105.4	18.7
	50	8.4	41.9	87.8	16.0
	60	8.1	40.7	94.0	15.0
	70	7.0	44.3	99.3	18.3
SF-PI-1	20	12.3	42.7	188.0	51.7
	30	6.9	44.8	106.5	30.9
	40	6.4	45.4	89.2	28.4
	50	5.4	43.1	77.7	23.6
	60	4.4	45.2	66.1	20.8
	70	5.0	51.5	69.1	26.1
SF-Control-1 ^{a)}	20	11.4	44.6	180.0	25.2
	30	10.8	43.5	161.6	24.0
	40	11.3	45.4	179.1	24.9
	50	10.8	44.6	140.8	24.2
	60	9.9	47.1	146.6	23.2
	70	7.5	48.2	121.1	20.7
SF-G	20	9.9	48.2	100.7	21.7
	30	8.7	50.1	102.9	21.7
	40	8.0	55.5	92.8	21.4
	50	7.3	53.2	91.6	19.0
	60	7.4	59.2	81.3	22.0
	70	6.0	62.4	79.7	22.7
SF-PGE	20	7.0	40.7	208.3	31.8
	30	5.7	42.5	160.0	22.8
	40	5.2	43.5	152.6	22.5
	50	5.3	47.9	139.3	29.7
	60	4.7	49.6	149.0	26.9
	70	4.5	52.9	144.0	29.0
SF-Control-2 ^{b)}	20	13.5	47.1	187.8	30.6
	30	12.2	44.6	159.9	25.8
	40	11.9	47.3	158.5	26.8
	50	11.4	47.7	178.2	28.1
	60	9.2	51.7	138.2	25.6
	70	8.1	55.6	136.8	25.0

a) SF-Control-1 was treated in DMF at 60°C for 6 h without isocyanates.

b) SF-Control-2 was treated in ethyl alcohol at 60°C for 2 h without epoxides but in the presence of 1N NaCl.

Table 6 Tensile elasticities of wool fibers treated with isocyanates and epoxides.

Sample	Tensile elasticity (%)	
	20°C	70°C
Untreated wool	94	97
SF-CI	96	94
SF-NI	92	95
SF-BI-1	95	91
SF-PI-1	93	96
SF-Control-1 ^{a)}	97	97
SF-G	97	97
SF-PGE	89	92
SF-Control-2 ^{b)}	97	98

- a) SF-Control-1 was treated in DMF at 60°C for 6 h without isocyanates.
 b) SF-Control-2 was treated in ethyl alcohol at 60°C for 2 h without epoxides but in the presence of 1N NaCl.

4. 総括

CIおよびNIを用いて羊毛繊維へ6員環および縮合環からなる官能基の導入を試みた。また、処理による羊毛の機械的特性への影響を検討した。その結果、単繊維の伸長セット性の向上に効果が認められたPI, PGE, CIおよびNI処理試料には、共通して、標準状態での引張強度の低下、水中における初期ヤング率の増加、水中での破壊仕事量の増加がみられることが明らかになった。さらに、CIおよびNI処理試料のジスルフィドおよびチオール基量を測定し、処理によりこれらのアミノ酸残基量が変化しないことを

確認した。

本研究の一部は平成2年度(奨励研究A, 課題番号02780064) 文部省科学研究費の援助を得て行われた。

文献

- 1) 坂本宗仙, 染色工学, **21**, 84 (1973)
- 2) 繊維学会編, “繊維物理学 単繊維を中心として”, 丸善株式会社, (1962)
- 3) 坂本宗仙, 小原奈津子, 織学誌, **42**, T-215 (1986)
- 4) 小原奈津子, 大野泰雄, 学苑 生活美学紀要, 昭和62年7月号, 26 (1987)
- 5) 小原奈津子, 滝沢智嘉, 豊田春和, 学苑 生活美学紀要, 平成3年7月号, 1 (1991)
- 6) B. Milligan and L.J. Wolfram, J. Text. Inst., **63**, 515 (1972)
- 7) 小原奈津子, 滝沢智嘉, 坂本宗仙, 織学誌, **47**, 7, 345 (1991)
- 8) D. Cavallini, M.T. Graziani and S. Dupre, Nature (London), **212**, 294 (1966)
- 9) E.H.D. Toit, N.J.J.V. Rensburg and O. A. Swanepoel, J. South African Chem. Inst., **18**, 52 (1965)
- 10) G.R. Stark, Method Enzymol., **11**, 125 (1967)
- 11) N.H. Koenig, Text. Res. J., **32**, 117 (1962)
- 12) M. Sakamoto, N. Kohara and S.W. Nam, Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf., Tokyo, **4**, 382 (1985)
- 13) G.L. Ellman, Arch. Biochem. Biophys., **82**, 70 (1959)

- 14) A.F.S.A.Habeeb, Methods in
Enzymology, **25**, 457 (1972)
- 15) 投稿中