

羊毛の化学改質と染色性

特にSALINE AMMONIA PROCESSについて

根本嘉郎・舟橋弘幸*

Dyeing Properties of Chemically Modified Wool Evaluation of Saline Ammonia Process

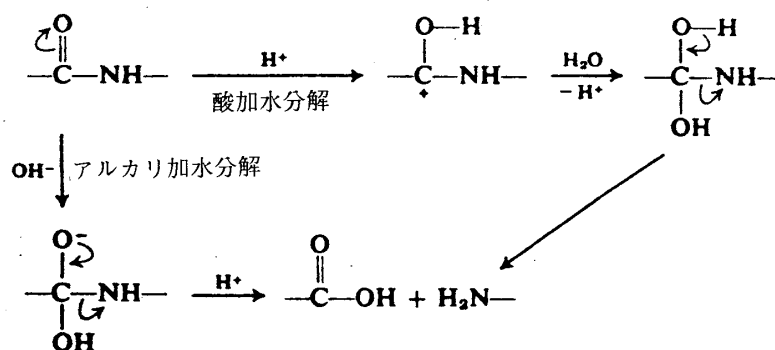
1 緒言、羊毛の化学改質と染色性

羊毛は、古くから天然の物性、風合の良さが強調され、人工による物理的、化学的変成や樹脂加工などによる改質は敬遠されがちであった。しかし、近年の消費者ニーズのいちじるしい変遷は、多種多様の素材開発を要求しており、これに対応して、羊毛の化学変成による差別化繊維の製造は十分注目されるようになった。たとえば、ノンスケールウール、酸化改質を含む防縮加工、ベンゾイル化、アシル化、スルホン化等、また我々が着目したアミン化などがそれである。これらの反応によって羊毛の染色性は、いちじるしく変化する。

羊毛を構成するタンパク質の組成を表-1に示す。参考までに絹の値を併示した。

羊毛の化学変成は、主鎖の加水分解とジサルファイド結合の破壊による。これらについて Asquith²⁾ 及び Leon¹⁾ の優れた総説を中心にして以下に解説する。

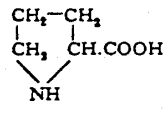
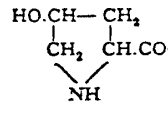

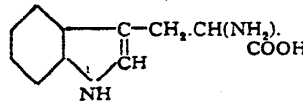
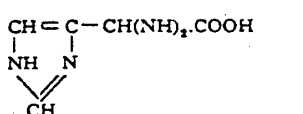
酸アルカリによる羊毛主鎖の加水分解は、次のようにおこる。



* 名古屋市工業研究所

Nagoya Municipal Industrial Research Institution

表-1 羊毛, 絹のアミノ酸組成
(g アミノ酸/100g 繊維)

Acid	Constitution	Wool	Silk
Glycine ..	NH ₂ .CH ₂ .COOH	6.0	43.8
Alanine ..	CH ₃ .CH(NH ₂).COOH	4.4	26.4
Phenyl- alanine	C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH(NH ₂).COOH	—	1.5
Valine ..	(CH ₃) ₂ .CH.CH(NH ₂).COOH	2.8	3.2
Leucine (and isoleucine)	(CH ₃) ₂ .CH.CH ₂ . CH(NH ₂).COOH	11.5	2.2
Proline ..		4.4	1.5
Oxyproline		—	—
Serine ..	HO.CH ₂ .CH(NH ₂).COOH	2.9	12.6
Threonine	CH ₃ .CH(OH). CH(NH ₂).COOH	—	1.5
Tyrosine ..	HO-  -CH ₂ .CH(NH ₂). COOH	4.8	10.6
Methionine	CH ₃ .S.CH ₂ . CH ₂ .CH(NH ₂).COOH	0.7	2.6
Cystine ..	HOOC.CH(NH ₂).CH ₂ . S.S.CH ₂ .CH(NH ₂)	13.1	—
Arginine ..	NH ₂ C(:NH).NH.(CH ₂) ₃ . CH(NH ₂).COOH	10.2	1.1
Lysine ..	NH ₂ .(CH ₂) ₄ . CH(NH ₂).COOH	2.8	0.9
Tryptophane		1.8	—
Histidine ..	CH=C-N-CH(NH ₂).COOH 	0.7	0.5
Aspartic acid	HOOC.CH ₂ . CH(NH ₂).COOH	7.3	2.0
Glutamic acid	HOOC.CH ₂ .CH ₂ . CH(NH ₂).COOH	15.3	2.0
Hydroxy- glutamic acid	HOOC.CH(OH). CH ₂ .CH(NH ₂).COOH	—	—
Ammonia ..	NH ₃	1.4	—

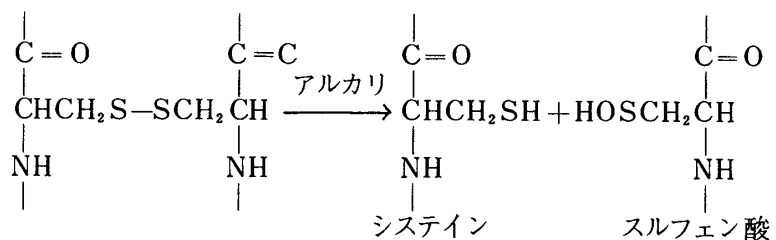
1. 1 酸との反応

強い酸による加水分解, たとえば, 化炭によって, 分解され易い基は, セリンとスレオニンである。化炭では, またチロシンが硫酸化される。pH 2-3の条件では, アスパラギン酸が加水分解される。防縮加工した羊毛では, シスチンがシステイン酸まで酸化される。このため次の酸側の染色で損傷を受け易い。酸加水分解は, 酸の作用だけでなく羊毛に親和力のあるアニオン, たとえば, 染色に用いる硫酸ナトリウムによっても促進される。バリン, ロイシンは, アルキル基がプロトンの攻撃を防ぐため最も酸に安定である。

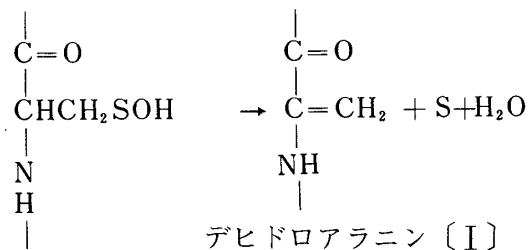
1. 2 アルカリとの反応

羊毛とアルカリの反応では, ジサルファイド結合の切断が主鎖の加水分解と同時におこり, ランチオニン, リジノアラニン, β-アミノアラニン等の新しいアミノ酸が形成される。

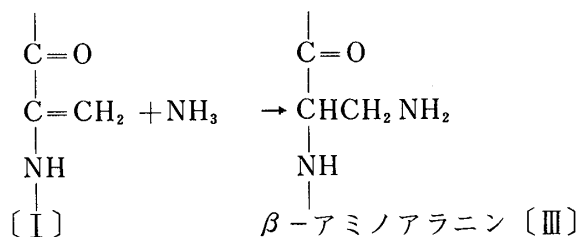
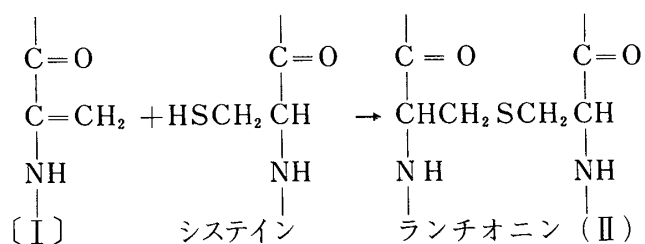
羊毛とアルカリとの反応は, 次の2段階におこる。



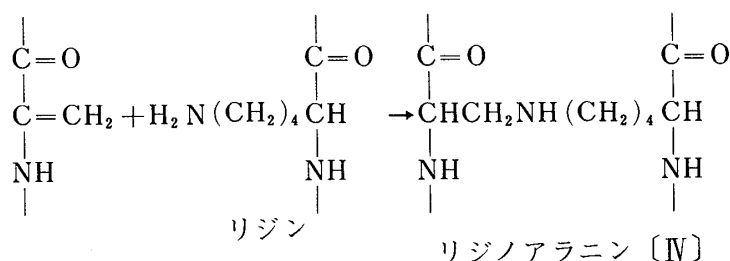
最初、アルカリはシスチン結合を加水分解する。次いでスルフェン酸は分解してデヒドロアラニン〔I〕になる。



デヒドロアラニンは、さらにチオールと反応してランチオニン〔II〕になる。ランチオニン化は、羊毛黄変の原因といわれる。〔II〕は、ついでセリンを与える。〔I〕は、アミンと反応してβ-アミノアラニン〔III〕を生成する。



〔I〕はまた羊毛を構成するアミノ酸のアミノ基と反応する。たとえば、リジンと反応してリジノアラニン〔IV〕になる。



〔I〕は、さらに〔III〕及び、アルギニンの加水分解物オルニチンと反応して架橋する。これらは羊毛の永久セットの基本になる。

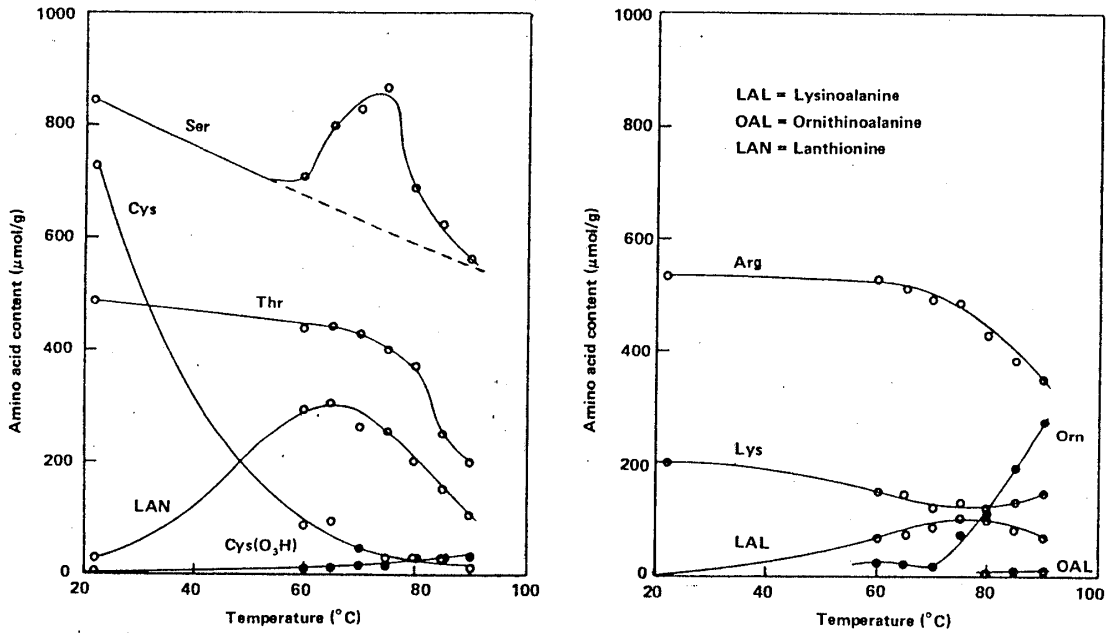
図-1は、羊毛を $\frac{N}{10}$ NaOH中で、いろいろな温度で1時間処理して羊毛中のアミノ酸組成が、どのように変化するかを示したものである。

シスチン(Cys)は、室温で加水分解し、定量的にランチオニン(LAN,〔II〕)を与える。IIは65°Cで分解してセリンになる。セリン(Ser)、スレオニン(Thr)は、低温から分解がおこる。Serの65°C以上での増大は、IIの分解による。高温ではシステイン酸(Cys(O₃H))の微

量生成がみられる。

リジン(Lys)は、昇温とともにデヒドロアラニン〔I〕と反応してリジノアラニン(LAL,〔IV〕)を与える。60-70℃では、アルギニン(Arg)は、オルニチン(Orn)となり、その一部は、〔I〕と反応してオルニチノアラニン(OAL)になる。

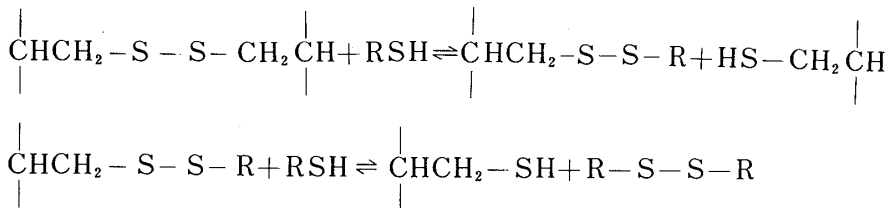
図-1 $\frac{N}{10}$ NaOH, 60分処理によるアミノ酸の分解



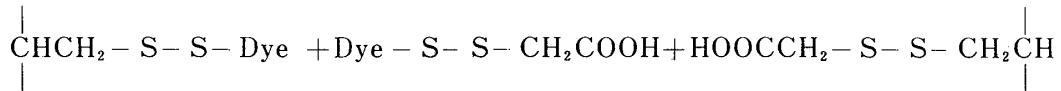
〔I〕は芳香族ジアミンまたは4-アミノチオフェノールとの反応によって羊毛に芳香族アミノ基を与える。これをジアゾ化してβナフトールとカップリングさせると顕潤堅ろう度の大きな染色物が得られる。このようなアミノ基の導入は、染着座席の増大を意味する。

1. 3 還元

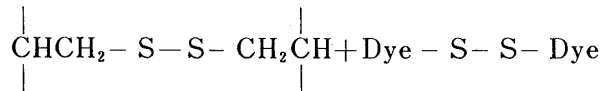
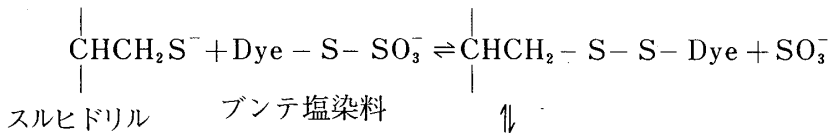
チオールによるシスチンの還元は、2段階におこる。



上の反応でジサルファイド結合を含む染料を用いると、染色ができる。



また還元羊毛のスルヒドリル基は、Bunte 塩染料と反応し、ジサルファイド結合を含む染料（水不溶性）を繊維中に形成する。

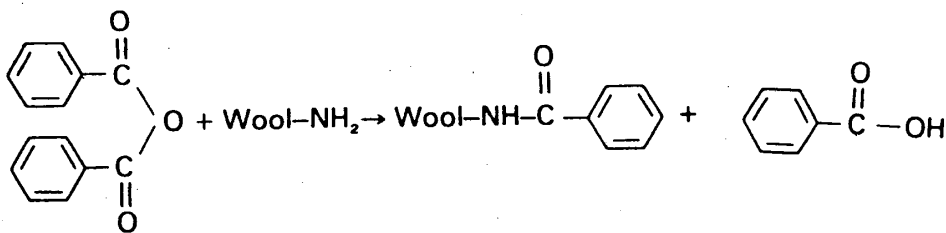


1. 4 酸化

過酸化水素漂白、塩素による防縮加工、クロム染料染色など羊毛が酸化反応を受ける機会は沢山ある。酸化反応は、羊毛の主鎖ペプチド及びシスチンにおこる。シスチンの酸化はpHに依存し、過酸化水素のアルカリ側の反応では、高度の酸化がおこる。塩素との反応ではpH 4-7が最も顕著である。シスチンの究極の酸化物はシステイン酸であるが、これは、アニオンであるため、染色の折に同イオンの酸性染料を反撓し、吸尽を妨げる。ただし、酸化によって羊毛がいちじるしく損傷を受けている時は、染色は、かえって促進される。

1. 5 ベンゾイル化

羊毛のアミノ基、イミノ基、チオール基、水酸基等は、種々の化合物と親核置換反応して、羊毛を変成し、染色性、防縮性を改善する。たとえば、無水安息香酸と反応して羊毛は、疎水化し、分散染料で染まるようになる。ベンゾイル化が高度に進むと、アンチフェルト化してスーパーウォッシュ羊毛になる。



3)4)

Lewis は疎水基を含む種々の反応性化合物と羊毛との反応を調べ報告している。それによるとベンゾイル化は、主として羊毛のアミノ基に対して行なわれ、アミノ基は減るが、疎水性のミリング酸性染料は、かえって染色が促進されることを見出した。一方、親水性のレベリング染料や反応性染料は、予期したように染色率が低下する。図-2にそれを示した。

これは、羊毛のベンゾイル化によりアミノ基は減少したが、疎水性が増したためミリング

染料との疎水性相互作用が有利に働き、染着が増大したと解される。一方、レベリング染料は、疎水性相互作用が小さいので染色は抑えられる。

図-2 ベンゾイル化した羊毛の染色性

- 促進 C. I. Solvent Red 4 分散染料
 C. I. Acid Red 88 ミリング酸性染料
 抑制 C. I. Reactive Red 116 反応染料
 C. I. Acid Red 18, 27 レベリング酸性染料

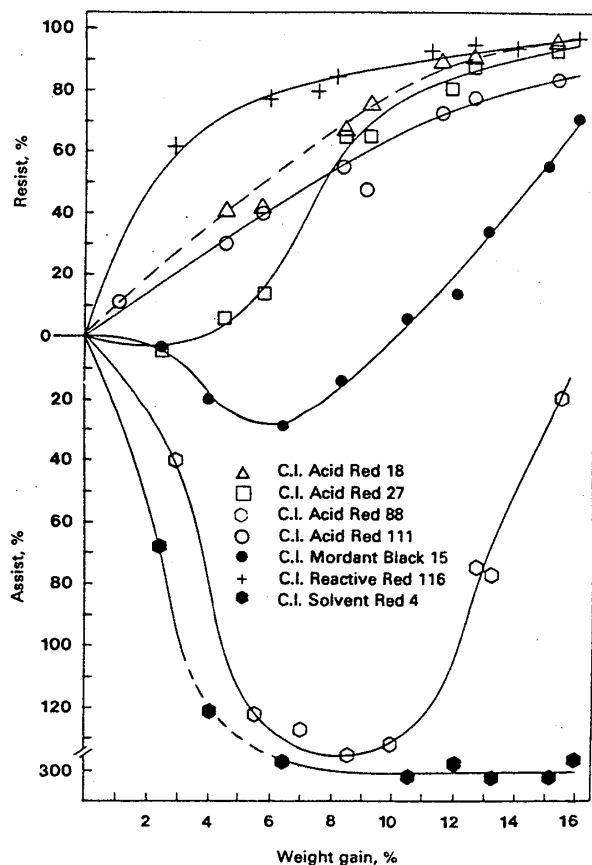
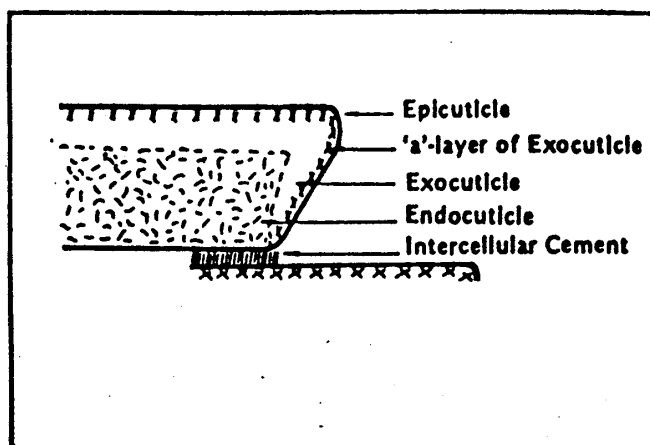


図-3 羊毛表面のクチクル構造



1. 6 SALINE AMMONIA PROCESS

5)6)7)

Rattee らは、1.2に示した羊毛のアルカリに対する反応に注目し、アンモニアを用いてシスチンを分解し、生じたデヒドロアラニン〔I〕とアンモニアの反応によるβアミノアラニン〔III〕の形成を詳細に検討した。

反応は、無機塩を用いることにより促進され、ランチオニン〔II〕, リジノアラニン〔IV〕の生成が抑制される。

結果を総括すると次のようになる。

1) 低温染色が可能になる。

(ただし、酸性染料, 含金属染料, 反応性染料など, 染料の種類による。)スキッターが減少する。

2) 黄変がない。(〔II〕の形成が防がれる。)

3) UB(Urea-Bisulphite) 溶解度が増大する。ヤング率が低下する。

4) ぬれが良くなり, Allwörden 反応が速くなる。

低温染色が可能になる理由は、〔III〕の形成による染色座席の増大(アミノ基の増大)および図-3に示した羊毛表面のクチ

クル中のシスチン含量の多いエキソクチクルの破壊によると説明される。

Rattee らは、原毛洗浄にこの反応を利用した。すなわち、炭酸ナトリウム、と洗剤による洗浄を、10g/l の食塩の存在下で10ml/l アンモニア (0.880) と洗剤による洗浄に置きかえて行ない、SALINE AMMONIA SCOURING と称した。

著者らは、この反応に興味をもち、易染性の差別化羊毛を製造することを目的として、Rattee の方法を追試し、最適処理条件及び染色性の増大などについて検討したので以下に報告する。

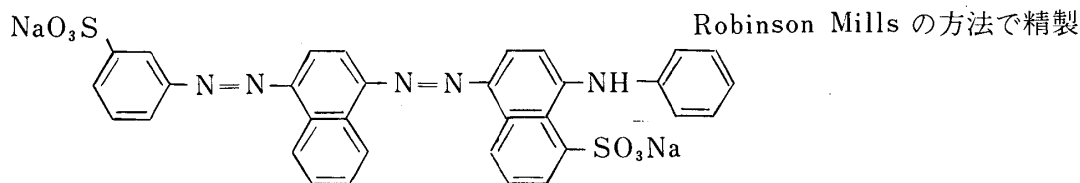
2. 羊毛のアンモニア処理による染色性の改善

2.1 実験

2.1.1 試料

羊毛糸; 48's ベンゼン/アルコール (2:1) 溶液で3回洗浄, ついで熱水洗いし, 風乾。

染料; CI Acid Blue 113



アンモニア及び食塩; 試薬一級。

2.1.2 実験法

アンモニア処理

羊毛糸 (5g) とアンモニア及び食塩を含む溶液 (200ml) をステンレスポットに取り, 回転式高温高压染色機により, 所定の時間, 温度で処理を行なう。処理後十分水洗し, 緩衝液 (pH6.5) に浸漬して1晩静置。その後再び水洗し, 風乾した。なお, コントロール用羊毛糸については, アンモニア溶液の代わりに蒸留水 (200ml) を用い, アンモニア処理と平行して同様に行なった。

染色

アンモニア処理の場合と同様, 高温高压染色機を用いて染色した。各時間毎にポットを取り出し, 残浴比色法により染料の吸尽率 (%) を求めた。

2.2 結果及び考察

アンモニア処理及びコントロール処理した糸の染色結果を図-4, 図-5, 図-6に示す。ただし, アンモニア処理及び染色条件は表-2の通りである。

図-4 アンモニア処理及びコントロール処理羊毛糸の染料吸尽曲線

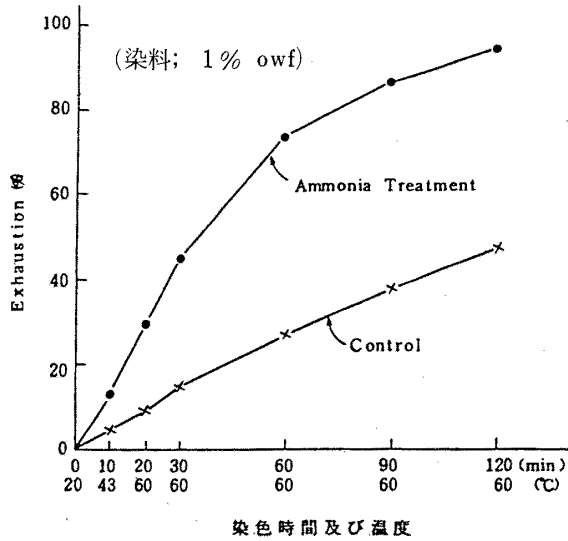


図-5 アンモニア処理及びコントロール処理羊毛糸の染料吸尽曲線

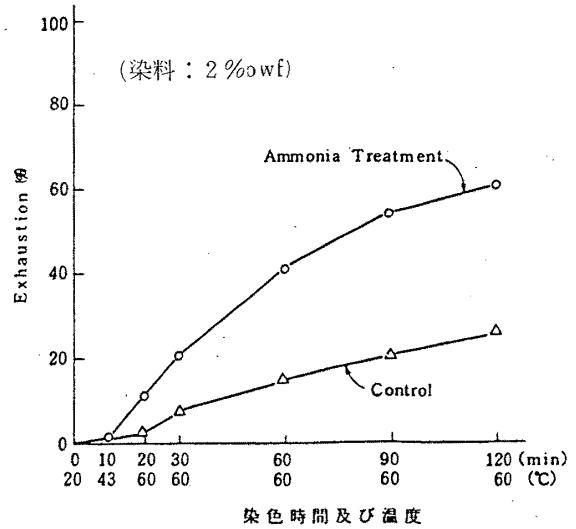


図-6 ΔE_x と染料濃度

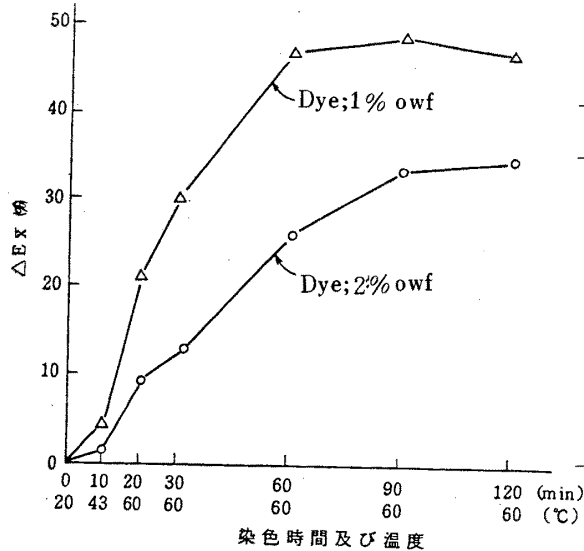


表-2 アンモニア処理及び染色条件

アンモニア処理条件	染色条件
Ammonia : 0.245 N	Dye : x %owf
NaCl : 1.04 M	pH : 6.5
pH : 12	Temp : 60°C
Temp : 70°C	Time : 0 ~ 120 min
Time : 60 min	LR : 40
LR : 40	

図-4, 図-5から, アンモニア処理により吸尽率がいちぢるしく増大することがわかる。各染色時間におけるアンモニア処理とコントロール処理の吸尽率の差を ΔE_x (%) とすると図-6が得られる。 ΔE_x はアンモニア反応量の一つの尺度となる。図-6はまた染料濃度が低い方がコントロールとの差が顕著でよく差別化されることを示している。

次に, ΔE_x に及ぼすアンモニア処理条件の影響を検討した。図-7は, 表-2の条件のうちアンモニア処理時間を30, 60, 90分, 処理温度を50, 70°Cにした場合の染色結果を示す。(染料; 2% owf, 染色時間; 90min)。

図-7 アンモニア処理時間の ΔEx に及ぼす影響
(染料; 2%owf, 染色時間; 90min)

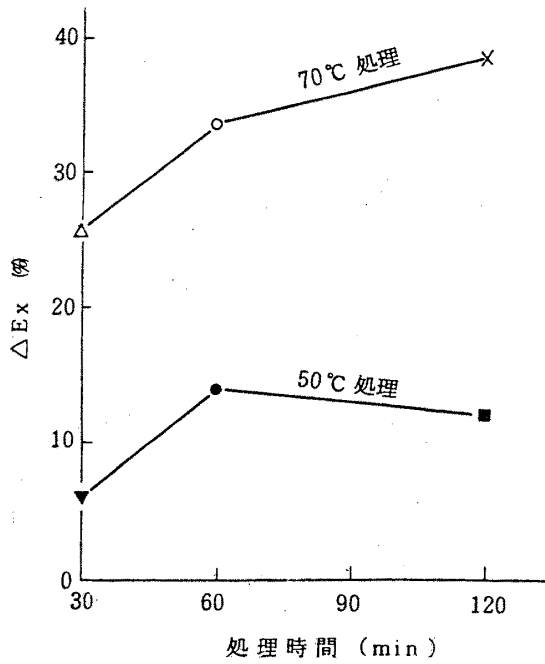


図-8 アンモニア処理温度の ΔEx に及ぼす影響
(染料; 2%owf, 染色時間; 90min)

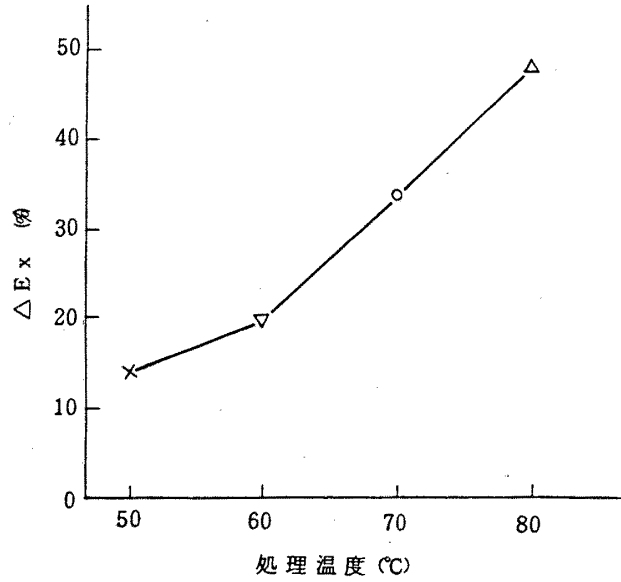


図-7から、各温度において、アンモニア処理の初期にその効果が顕著に現われることがわかる。図-8は表-2の条件のうち、アンモニア処理温度を50~80°Cにした場合の染色結果を示す。図-8から、温度が高いほど ΔEx が大きいことがわかる。ただし、80°Cでは羊毛糸のYellowingがいちぢるしい。図-9は表-2の条件のうち、アンモニア濃度を(0.5~3.0) × 0.245 (N)にした場合の染色結果を示す。

図-9 アンモニア濃度の ΔEx に及ぼす影響
(染料濃度; 2%owf, 染色時間; 90min)

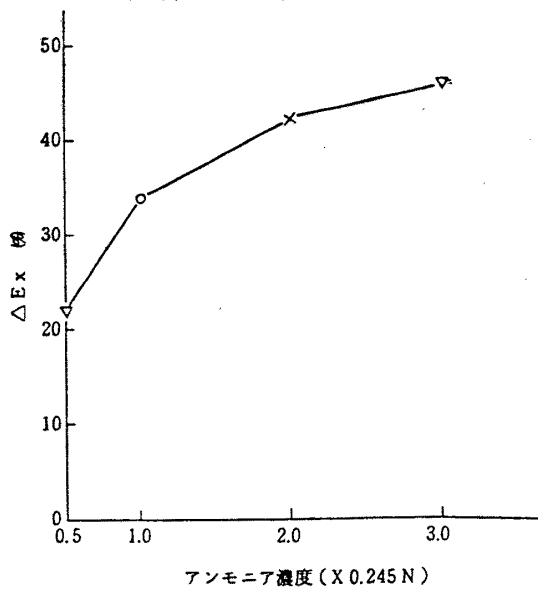


図-10 NaCl濃度の ΔEx に及ぼす影響
(染料濃度; 2%owf, 染色時間; 90min)

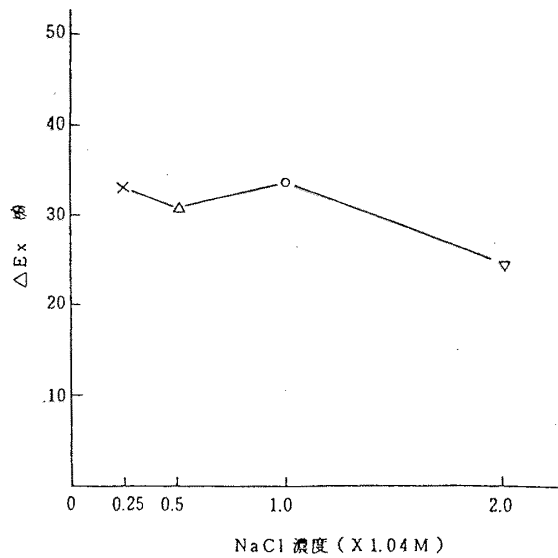


図-9から、アンモニア濃度を増加したときの ΔEx の増大の程度を知ることができる。

ただし、 3×0.245 (N) では、図-8の 80°C 処理と同程度の Yellowing が観察された。図-10は表-2の条件のうち、アンモニア処理浴の食塩濃度を $(0.25 \sim 2.0) \times 1.04$ (M)にした場合の染色結果を示す。食塩濃度の増大に伴い、 ΔEx が漸減する傾向が認められる。

以上の結果から、羊毛を黄変させないで、 ΔEx を増大するアンモニア処理の条件として表-2の附近が最適であることがわかる。

2, 3 無機塩の種類による影響

アンモニア処理および染色は、表-2の条件によった。

表-3 無機塩の種類による影響
染色時間; 120 min

Salt	$\Delta\text{Ex}(\%)$
KCl	33.21
$1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$	33.70
NaCl	33.78
LiCl	36.69
LiBr	40.86
NH_4Cl	11.20

図-11 LiBr 処理羊毛の染料吸尽曲線

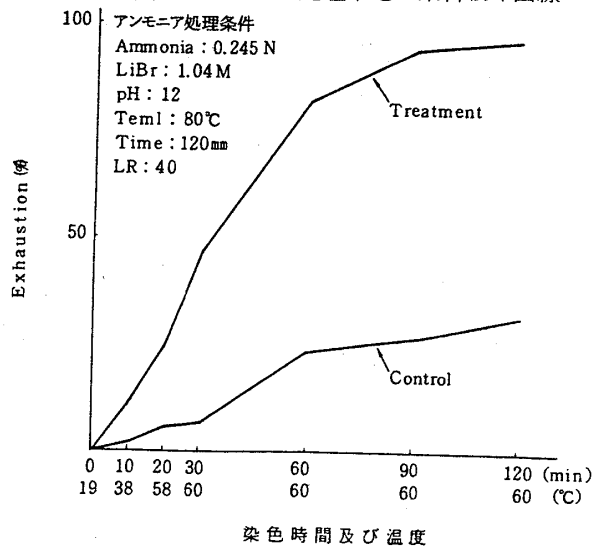


図-12 CI Acid Violet 49 (Mitsui Acid Violet 5 B) のアンモニア処理及びコントロール処理糸への染料吸尽曲線

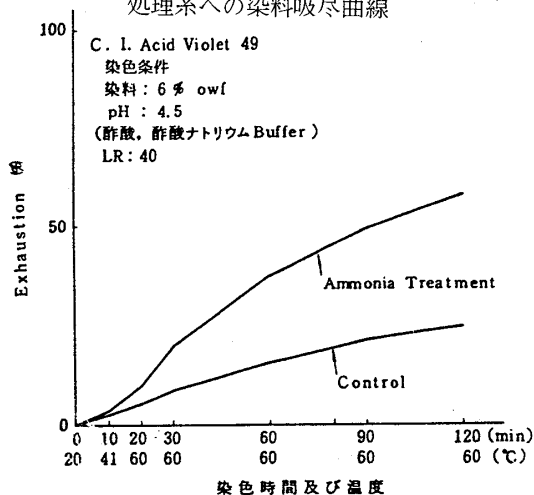


図-3 CI Acid Black 48 (Mitsui Alizarine Fast Grey BBLW) のアンモニア処理及びコントロール処理羊毛糸への染料吸尽曲線

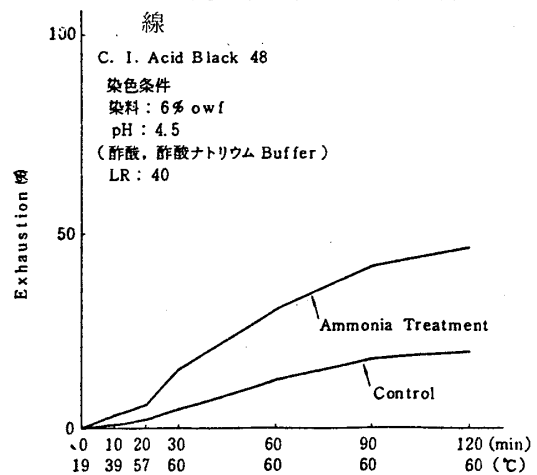


表-3からLi塩の効果がいちじるしいことが認められる。図-11にLiBrを用いた結果を示した。

アンモニア処理による染色の促進は、他の酸性染にも見られる。図-12、図-13にそれを示した。ただし、ミリング酸性染料ほどにはならなかった。

3. 結 言

羊毛の化学改質による染色性の変化を概説し、特に無機塩の存在下でのアンモニア処理について検討を行なった。その結果、羊毛の染色性は、アミノ基の増大、疎水基の導入、クチクル中のエキソクチクルの破壊などによって促進されることがわかった。

SAILINE AMMONIA PROCESS は、処理方法が簡単で、均一に行なわれるので羊毛製造工程の種々の段階、わた、糸、布の状態で行なうことが可能と思われる。これにより羊毛を損傷したり、黄変することなく、低温染色が可能であり、未改質羊毛と混合して異色、しもふりなどの差別化素材の開発が示唆される。

文 献

- 1) T. Vickevstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing" (Oliver Boyd, London) p345 (1954)
- 2) R. S. Asquith, N. H. Leon, "Chemistry of Natural Protein Fibers" (Plenum Press. N. Y., London) p 193 (1977)
- 3) D. M. Lewis, M. T. Pailthorpe, J. Soc. Dyers Colourists, **99** 354 (1983)
- 4) V. A. Bell, D. M. Lewis, M. T. Pailthorpe, J. Soc. Dyers Colourists, **100** 223 (1984)
- 5) D. K. Al-Hariri, I. D. Rattee, I. Seltzer, J. Soc. Dyers Colourists, **94** 149 (1978)
- 6) D. K. Al-Hariri, J. A. Coates, I. D. Rattee, J. Soc. Dyers Colourists, **95** 432 (1979)
- 7) D. K. Al-Hariri, I. D. Rattee, J. Soc. Dyers Colourists, **99** 335 (1983)