

氏 名	中 村 良 治 なか むら よし はる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1 1 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	羊毛に対するチオグリコール酸の作用に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 堀 尾 正 雄 教 授 櫻 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、チオグリコール酸（以下 TGA）を用いる羊毛織物の新しいセット法の開発に関連して、羊毛と TGA との作用を解明するために行なわれた研究を記したもので、緒言および10章からなっている。

緒言は研究の目的について記している。すなわち羊毛織物中に残留する内部応力を緩和消滅させる目的で、いわゆる煮絨という操作が行なわれているが、この操作において羊毛はアルカリ性媒体のもとで高温に曝されるために多くの欠点が附随する。これに対して著者は TGA を弱酸性のもとで、緊張下で羊毛織物に連続操作的に作用させる新しいセット法を考案したが、その効果を説明するためには羊毛と TGA の作用についてさらに深く研究すべきであると述べている。

第1章において著者は、羊毛織物を緊張下で、pH 2.8のもとで 0.02N TGA 溶液をもって 70°C で10分間処理することにより、織物の緩和収縮が著しく減少し優秀なセット効果が得られることを述べ、さらに処理液の pH および温度の影響、処理後の水洗、酸化およびの乾燥影響について記している。特に重要なのは pH の影響であって、pH 1 においてはセット効果はほとんどなく、pH 3 附近にて効果は極大となり、pH 5~7 において減少し、pH 9 において再び大きくなる。これ等の現象を解明するためには羊毛と TGA との反応についてさらに究明する必要があることが論じられている。

羊毛と TGA との反応は、シスチンと TGA との反応に帰せられるので SH 基の定量が重要となることに鑑み、第2章では羊毛中の SH 基を燐タンゲステン酸にて測定する方法について、種々な条件の影響を調べ、適正条件を与えるとともに結果の精度について記している。pH 2.3 で TGA 処理した羊毛と、pH 9.0 で処理したものを水洗する場合、前者では SH 基が急激に減少する期間が存在するのに反し、後者では SH 基量は水洗によって変化しない。このことから著者は、酸性で処理した場合、多量の TGA が遊離のままで存在すると推論している。

第3章において著者は、酸性下にて TGA 処理を行ない水洗されていない羊毛が、アルカリ溶解度およ

びジアゾニウム呈色反応において特異な挙動を示すことを見出し、それが遊離の TGA にもとづく SH 基の作用に帰せられることを指摘し、前章の推論を支持している。

第4章においては、従来行なわれている煮絨においてさえ SH 基の存在がセット効果に大きい役割を演ずることが述べられている。例えば羊毛に亜硝酸ナトリウムを作用させると SH 基の含有量は顕著に低下する。それに対応して煮絨効果も減退する。過酸化水素で SH 基を酸化するときも同様の結果が得られる。また一旦 SH 基を失ったものも、これに TGA を作用させて、SH 基を導入すると再び煮絨効果の増加が認められる。側鎖のアミノ基が煮絨効果を生む要因であるとされていた従来の説に対し、SH 基がより大きい役割をもつことを強調している。

第5章においては、前章までの結果にもとずいて、TGA のセット効果がジサルファイド交換反応 (disulfide exchange reaction) に帰せられるとの見解を導き、それをペーパークロマトグラフによって証明した実験について記している。すなわち燐18タングステン酸を呈色剤として、TGA、システィン、ジチオグリコール酸および混合ジサルファイドをペーパークロマトグラフによって確認する方法を確立し、TGA とシスティン、あるいは TGA とシスチンの混合溶液においては SH 基が触媒となって混合ジサルファイドが生成することが述べられている。この反応は pH 1 においては起こり難いが、pH 2.8 においては顕著に起こり、セット効果の成否とよく対応していることが示されている。

第6章は羊毛の過収縮について述べている。羊毛織物のセットが緊張下にて起こるジサルファイド交換反応に関係あるならば、過収縮は無緊張下における同種の反応に帰せられるとの見解のもとに、両者の類似性について検討した結果が記されている。すなわちジサルファイド交換反応を促進する作用のある SH 基の含有量の多い TGA 処理羊毛においては、過収縮が起こりやすく、過酸化水素あるいは亜硝酸ナトリウム等によって SH 基を化学的に変化させると過収縮は減少する。また TGA 処理浴の pH を変化すると、羊毛中の SH 基含有量が変化するが、過収縮とセット効果は SH 基含有量にほぼ比例して変化する。

第7章はセット効果の生起に対する著者の考えを最も正確に証明した実験について記している。著者は P-chloromercuribenzoic acid を試薬として、ポーラログラフ法によって羊毛中の全 SH 基、結合 SH 基および遊離 SH 基を分別定量することに成功している。羊毛を TGA をもって処理する場合、TGA の吸収は pH 1 においてはほとんど皆無であるが、pH 2.8~3.0 において最高となり、pH 7 において最低点を取り、それより高い pH に向かって増加する。これを羊毛中の SH 基の種類に分けて観察すると、pH 2.8~3.0 においては、SH 基含有量は最高値を示すがそのほとんど全部が遊離状態である。すなわち酸性の領域においては TGA は羊毛とは化学的に反応せず物理的に吸着されているに過ぎない。これに反して pH 9.0 においては、遊離 SH 基は見られず、ほとんど全部が結合 SH 基である。換言すればアルカリ性媒体において TGA ははじめて羊毛と化学的に反応して混合ジサルファイドを作る。このように酸性側とアルカリ性側とで SH 基の状態が異なるにもかかわらず、セット効果は単に全 SH 基含有量に比例することから考えて、遊離の SH 基も、結合 SH 基と同様にジサルファイド交換反応を促進する作用のあることが認められる。

第8章においては、TGA 処理により羊毛繊維は膨潤し、水洗してももはや復元せず、染料に対する親和性を増すが、二重構造 (bilateral structure) は保存されることを記している。

第9章は TGA 処理羊毛の力学的および光学的性質について述べている。遊離 SH 基含有量の多い TGA 処理羊毛の水中における荷重伸長曲線は無処理繊維の場合と著しく異なり、低い荷重によって大きい伸長がもたらされる。無処理羊毛においては伸長とともに複屈折は上昇するが、TGA 処理羊毛においては大きい変形を与えても複屈折は上昇しない。これは SH 基の接触作用によってジサルファイド結合が切断して構造素子間の滑りが容易になるためと解せられる。TGA 処理羊毛の応力緩和およびクリープも無処理羊毛に比べて著しく大きい。これもまた構造素子が滑り易くなったことをもの語る。次に酸性媒体中で処理した繊維と、アルカリ性媒体中で処理した繊維との間に物性の差はみられない。これは遊離 SH 基と結合 SH 基とが、ジサルファイド結合の解裂に対して同等の促進作用をもつことを示す。また処理羊毛の SH 基を除去する操作を加えると無処理羊毛の性質に近くなる。

第10章においては酸性 TGA 溶液をもって緊張下で羊毛織物を処理したのち、吸着 TGA を水で洗出し、さらに残留する微量の TGA を酸化剤にて除去する新しいセット法の工業的实施に関して述べている。

論文審査の結果の要旨

羊毛織物中に残留する内部応力を緩和消滅させる目的で、著者は酸性媒体中で織物を緊張しつつチオグリコール酸で処理し、のちこれを除去する新しい加工法を考案し実用に供した。酸性媒体中でチオグリコール酸が如何なる機構で織物にセット効果をもたらすかを解明するために、著者は羊毛とチオグリコール酸の作用について学術的な研究を行ない、それを本論文に記している。

チオグリコール酸から由来する SH 基がシスチン結合の解裂を促進し、ジサルファイド交換反応を誘起し、それがセット効果をもたらす原因となると考察している。著者は pH の異なる媒体中で羊毛にチオグリコール酸を作用させる実験によって、pH 2.8~3.0 において羊毛の SH 基吸収量が極大値をもつことを見出した。さらに SH 基を遊離と結合状態のものに分けて定量する方法を考案し、pH 2.8~3.0 ではほとんど全部の SH 基は遊離状態であり、pH 9.0 では逆にほとんど全部が羊毛と化学的に結合していることを明らかにした。このことから著者は遊離 SH 基と、結合 SH 基とが同等の作用をもつことを見出し、酸性側で羊毛を処理する新しい方法の道を拓いた。すなわち遊離の SH 基が触媒となってジサルファイド交換反応を促進し、内部応力を緩和消滅させて織物に形態安定性を附与することになる。本論文に収められた多数の実験はいずれもこれを支持している。

これを要するに、この研究は羊毛に対するチオグリコール酸の作用について多くの新しい知見を与え、工業的開発の道をも拓いたもので学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。