羊毛の吸湿挙動に及ぼすサクシニル化の影響

昭和女子大学大学院 生活機構研究科 小原奈津子^{*1}・中島利誠
日本繊維製品卸検査協会 山口奈穂子^{*2}

The Influence of Succinylation on Moisture Sorption of Wool Fibers

Natsuko Kohara^{*1}, Toshinari Nakajima, and Naoko Yamaguchi^{*2}

^{*1} Graduate School of Human Life Sciences, Showa Women's University, 1-7, Taishido, Setagayaku, Tokyo 154-8533, Japan

^{*2} Japan Textile Products Wholesalers Inspecting Foundation, 8-10, Nihonbashi Tomizawacho, Chuoku, Tokyo 103-0006, Japan

Abstract: Sorption isotherms of reduced and succinylated wool and then desalted completely or partially were obtained and the moisture sorption behaviors on these treated wools were compared with those on reduced and intact wools in order to clarify the influence of succinylation on the moisture sorption. COO⁻ group introduced into wool keratin by succinylation is more effective to improve the moisture sorpability than decrease of the crystallinity. OH and NH₂ groups which are reaction sites in succinylation, contribute to the moisture sorption slightly more than COOH group. The sorption behaviors on these treated wools were explained by BET multilayer sorption theory combined with polymer solution theory.

(Received ; 7 November, 2006 ; Accepted 22 January, 2007)

1. 緒 言

これまで繊維化学分野において吸湿性付与を目的とした種々の工夫が、衣料のみならず産業資材や住居材料への用途に向けてなされてきた。一般に、高分子の吸湿性には化学構造、結晶化度、非晶領域中の極性基の分布などが関係するといわれている。我々は、羊毛繊維の反応特性を生かした化学修飾により、廃羊毛を衣料用以外の用途にも利用可能な新規の機能性材料に変換することを最終目的としていくつかの試みを行ってきた[1-3]。先の研究では酸化、還元あるいは部分加水分解などの簡易な前処理とサクシニル化の組み合わせにより、羊毛の吸水性と吸湿性が著しく向上することを見出した[3]。サクシニル化反応では、図1の反応例に示すように無水コハク酸は弱いアルカリ条件下でアミノ酸側鎖のアミノ基、水酸基あるいはチオール基のような活性水素を有する官能

基に付加する[4]。この反応では1モルの無水コハク酸が付加すると1当量のカルボキシル基が導入されることになる。前報では、サクシニル化反応は非晶領域から結晶領域に進行し、無水コハク酸の付加率の増加とともに羊毛の結晶化度が低下すること、還元後サクシニル化した羊毛の85%R.H.での水分率は無水コハク酸の付加率の増加および結晶化度の低下に対して直線的に増加することを報告した[5]。

化学処理による高分子の機能化や改質では、意図する化学構造の変化だけでなくしばしば高次構造の変化を伴う。処理による化学構造の変化と副次的に起こる高次構造の変化が、それぞれ高分子材料の特性の変化に実質的にはどれほど関与しているのかはこれまであまり議論されてこなかったが、化学改質の開発においては重要な意義をもつ。本研究では還元後サクシニル化した羊毛を対象に、この化学処理によって起こる化学構造の変化とこれに伴う結晶化度の低下が羊毛の吸湿挙動にどのような影響をもたらしているかを検討した。

Fig. 1 Succinylation of wool keratin

2. 実 験

2.1 試料

ニュージーランド産コリデール種羊毛をベンゼン・エタノール(1:1)混合溶液に室温で24時間浸漬した後、ジ

エチルエーテルで10時間ソックスレー抽出した[6].

2.2 化学処理

還元：上記のように精製した羊毛繊維を40℃の3M 2-メルカプトエタノール水溶液中(浴比1:100)で6時間振とう後、水で繰り返し洗浄した[3].

サクシニル化：還元した羊毛繊維をpH8.0の1/15M リン酸緩衝溶液中(浴比1:50)に浸漬し、無水コハク酸(6.85g/g・wool)を少量ずつ加えた後、室温で24時間かくはんした。この間、溶液のpHを8.0に保つために、10M NaOH水溶液を適宜加えた。反応終了後、水で繰り返し洗浄した[3].

脱塩処理：還元後サクシニル化した試料を透析用セルロースチューブ(US-32-100, 三光純薬(株))に移し、電解透析用コンスタパワーを接続した電解透析器を用いて、イオン交換水中で100Vの電圧をかけて電流が低下しなくなるまで(最終時の電流:2.6mA)、透析を続けた。一部の試料は電流が6mAになった時点で透析を終了し、部分的に脱塩された試料として用いた。

2.3 分析および測定

付加率：サクシニル化還元羊毛を6M塩酸中(浴比1:1000), 110℃で48時間加水分解し、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で塩酸を除去した。得られた加水分解物を再び水溶液にし、マキシクリーン(IC-H, 信和加工(株))を通してアミノ酸を除去した後、内部基準物質として酢酸を加え、試料中のコハク酸量を液体クロマトグラフ分析機(CTO-6A, SPD-6A, 島津製作所(株))で定量した。

チオール基量：Du Toitらの方法[7]に従って、約30mgの還元羊毛を15%硫酸(浴比1:100)で加水分解後、5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)を用いて分光光度法で定量した。

Na, K含有量：硝酸(20mL)/過塩素酸(5mL)混合溶液中で加熱分解した試料(70~400mg)溶液の容積を純水で20mLにし高周波プラズマ発光分析装置(ICPS-7500, 島津製作所(株))で定量した。

結晶化度：前報[5]と同様に自動X線回折装置(RINT 2000/PC, (株)リガク)を用いて平行ビーム光学系を使用してCuK α 線を照射し、透過法で測定した。空気散乱を除去したX線回折プロファイルについて、X線回折解析ソフトMDI/JADE5.0を使用してプロファイルフィッティングによるピーク分離法でピークを分離し、各ピークの積分強度の合計から(1)式を用いて結晶化度(X_c)を算出した。なお、ここでは半価幅が9deg以下のものを結晶質の散乱、9deg以上のものを非晶質の散乱とみなした。

$$X_c = I_c / (I_c + I_a) \quad (1)$$

I_c : 結晶性散乱強度, I_a : 非晶性散乱強度

密度：キシレンおよび四塩化炭素を用いて密度勾配管法で測定した。

吸湿性：水酸化ナトリウム、塩化亜鉛、酢酸カリウム、

塩化カルシウム2水塩、硝酸亜鉛6水和物、硫酸水素ナトリウム1水和物、酢酸マグネシウム4水和物、塩化ナトリウム、塩化アンモニウムおよび塩化カリウムの各種無機塩飽和水溶液を用いて、約400mgの試料を各湿度条件下、20℃で調湿した後、重量を10⁻⁵gfの精度で精秤し、水分率を測定した(デシケート法, 測定数3回)。

3. 結果と考察

3.1 サクシニル化還元羊毛

表1に本実験で用いた試料の略号を、それらの処理条件や分析結果とともに示す。羊毛の無水コハク酸に対するアクセシビリティを向上させるために羊毛を2-メルカプトエタノール水溶液で還元してからサクシニル化処理を行った[3]。表1に示すように、本実験条件ではケラチン中の一部のシスチン残基が還元され、約500 μ mole/gのシステイン残基が生じた。また、この還元羊毛をサクシニル化し、1287 μ mole/g・woolの無水コハク酸(付加率11.4%)が付加した。サクシニル化はpH8.0のリン酸緩衝溶液中で過剰の無水コハク酸を加えて行うが、未反応の無水コハク酸はコハク酸となり反応系のpHは低下する。そこでこの方法では系をアルカリ性に保つためにNaOHを使った[8]。この表1に示すように、サクシニル化試料(SCRW)はNa含有量が高い。このことからサクシニル化により導入されたカルボキシル基および酸性アミノ酸残基のカルボキシル基の一部は主としてNaと金属塩(COO⁻Na⁺)を形成していると考えられる。一般に羊毛中の酸性アミノ酸残基(Glu+Asp)量は約1600 μ mole/gであることから[9]、サクシニル化羊毛中の約1/3のカルボキシル基がカルボキシルイオンとなり、金属塩を形成していることになる。このような塩の形成による吸湿挙動への影響を検討するために、サクシニル化還元羊毛を脱塩処理し(DSCRW, D'SCRW)、その吸湿挙動を未脱塩処理試料(SCRW)と比較した。表1のNaおよびKの含有量から、D'SCRWは大部分が脱塩され、またDSCRWは完全に脱塩されており、これらの試料中の-COO⁻M⁺は-COOHに変化したことがわかる。

3.2 吸湿性

表1に示すように今回用いた試料では結晶化度は還元によって変化しないが、還元後サクシニル化することにより低下した。また、脱塩処理後も結晶化度はほとんど変化しなかった。図2および3で未処理(W)、還元処理羊毛(RW)、脱塩処理したDSCRW, D'SCRWおよび脱塩していないSCRWの20℃での収着等温曲線を比較する。羊毛の吸脱湿におけるヒステリシス現象はJeffriesおよび牛腸と中島によって報告されているが[10,11]、本研究のすべての処理羊毛でも平衡吸湿量より平衡脱湿量のほうが大きく、ヒステリシス現象が観察された。しかしSCRWは他の試料羊毛に比べて平衡吸湿量と平衡脱湿量との差が小さかった。

Table 1 Abbreviations and analytical data of chemically modified wool fibers in this work.

Abbreviation	Chemical modification	Add-on ($\mu\text{mole/g}$) of succinic anhydride	Contents ($\mu\text{mole/g}$)			Crystallinity(%)
			SH group	Na	K	
W	Intact	0	8	8	10	40
RW	Reduced	-	503	-	-	40
SCRW	Reduced and succinylated	1287	— ^{*1)}	848	6	30
D'SCRW	Reduced, succinylated and partially desalted	1287	— ^{*1)}	78	4	-
DSCRW	Reduced, succinylated and desalted	1287	— ^{*1)}	0	0	29

*1) A part of SCRW was partially or completely desalted.

Fig. 2 Sorption isotherms of intact and reduced wool fibers at 20°C. Adsorption curve: (●)W; (▲)RW. Desorption curve: (○)W; (△)RW.

図2でみられるように、還元処理は吸湿性にほとんど影響を及ぼしていない。しかし、サクシニル化すると吸湿性は向上し、特に約70%R.H.以上の高湿度条件下でのSCRWの水分率は高く、83%R.H.では25%を越えていた(図3)。一方、脱塩したDSCRWおよびD'SCRWの吸湿性は未処理羊毛よりわずかに低かった。これらのことからカルボキシルイオンは吸湿に大きく寄与していることがわかる。

サクシニル化は無水コハク酸が活性水素を有するアミノ酸残基の側鎖に親電子付加する反応である。その反応サイトとしてアミノ基、水酸基およびチオール基が報告されているが、中でもアミノ基と水酸基は極性が強いいため反応性は高い[4]。このことから羊毛のサクシニル化では主にこれらの基が反応サイトとなっていることが推測される。従ってサクシニル化した試料では、アミノ基や水酸基が減少し、その減少量と当量のカルボキシル基

Fig. 3 Sorption isotherms of succinylated wool fibers at 20°C. Adsorption curve: (●)SCRW; (▲)D'SCRW; (■)DSCRW. Desorption curve: (○)SCRW; (△)D'SCRW; (□)DSCRW.

(DSCRW および D'SCRW)あるいはカルボキシレート(SCRW)が導入されることになる。先述のように、DSCRW および D'SCRW の吸湿性が未処理羊毛よりやや低い(図2 および 3)ことから、羊毛中に本来存在するアミノ基や水酸基の吸湿への寄与はサクシニル化によって導入されたカルボキシル基よりやや大きいことが推測される。合成高分子であるがアクリル酸グラフトPET中のカルボキシル基の塩形成による吸湿性への効果は大口ら[12]によって確認されており、今回のカルボキシルイオン導入の効果についてもこれに対応した結果となった。

DSCRW と SCRW の結晶化度はほぼ等しいが、DSCRW の吸湿性は SCRW より明らかに低い(表1)。他方、W の結晶化度はこれらのサクシニル化羊毛より約10%高いが、吸湿性は DSCRW に近い。このように、サクシニル化による化学変化は結晶化度の変化より吸湿性に強く影響を及ぼしている。

3.3 BET 理論の適用

これまで羊毛の吸湿挙動には BET 理論や Flory-Huggins (FH) 理論への適用が試みられてきた[11,13,14]。また合成高分子の場合であるが、牛腸らは高分子中の化学環境の異なる水酸基の水の収着への寄与について BET 理論を応用して評価した[15]。本研究ではまずサクシニル化の吸湿挙動への影響を検討するために、(2)式の BET 理論[16]を適用した。BET モデルは Langmuir の単分子層モデルの取り扱いを多分子層に拡張したもので、図 2,3 に示される逆 S 字型の収着等温線を示す場合に適用されるからである。

$$x/N(1-x) = (1/N_m) \cdot C + (C-1) \cdot x/N_m \cdot C \quad (2)$$

N: 試料 1g 当りに収着された水の量(g/g), x: 相対圧, N_m : 単分子層収着量(g/g), C: 収着エネルギーに関する定数

本実験で扱った羊毛試料への収着が BET 理論に則しているならば、(2)式から、 $x/N(1-x)$ と x は $(C-1)/N_m \cdot C$ の傾きと $(1/N_m) \cdot C$ の切片をもつ直線関係をもつはずである。そこで、各試料について $x/N(1-x)$ を x に対してプロットすると(図 4,5), 各試料とも概して 0.4 以下の低相対圧領域ではほぼよい直線性を示し、相対圧が高くなると上方へのずれが大きくなった。このことから低相対圧下では、水分子は繊維中のアミノ酸残基側鎖の極性基に局在的に収着すると考えられる。そこで BET 理論にそっている低相対圧領域での収着における単分子層収着量 N_m を図 4 および 5 の BET プロットから求めた(表 2)。SCRW 以外の N_m 間には大きな差はないが、SCRW では明らかに増加しており、強い収着座席が増加していることを示唆している。また、各試料の非晶領域での収着性を比較するために、非晶領域における単分子層収着量 $\{N_m / (1 - \text{結晶化度}/100)\}$ を N_m^* として求め、 N_m とともに表 2 に示した。脱塩したサクシニル化還元羊毛の N_m^* は小さいが、脱塩していない SCRW は試料中最も大きく、図 2 および 3 に示した吸湿等温曲線の結果によく対応している。

N_m と同様に BET プロットから収着エネルギーに関する定数である C を求め、式(3)から水の第一層の収着熱 E_1 を算出した(表 2)。

$$C = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (3)$$

E_1 : 第 1 層の収着熱(J/mol), E_L : 水の液化熱(44.099×10^3 J/mol), R: 気体定数(8.314 J/K · mol), T: 293°K

未処理羊毛と還元羊毛の C は高く、サクシニル化した試料では一様にそれらより低く、SCRW の C はもっとも低い。また、 E_1 は水分子と高分子基質の結合力を示している。試料間での E_1 の差は小さいが、未処理および還元羊毛に比べて、サクシニル化還元羊毛の E_1 のほうがわずかに小さく、カルボキシリオンを多く含む処理羊毛ほど小さい傾向が認められる。吸湿性が高く N_m が大きいに

Table 2 BET parameters for moisture sorption of the different chemically modified wool fibers.

Sample	C	$N_m \times 10^{-2}$	$N_m^* \times 10^{-2}$	E_1 (kJ/mol)
W	10.18	5.4	9.0	49.8
RW	7.99	5.2	8.7	49.2
SCRW	6.29	6.6	9.4	48.6
D'SCRW	6.77	5.0	7.0 ^{*1)}	48.8
DSCRW	7.64	5.1	7.3	49.1

^{*1)}The value was estimated on the assumption that the crystallinity is 29%.

Fig. 4 BET plots of moisture sorption for intact and reduced wool fibers. (●)W ; (▲)RW.

Fig. 5 BET plots of moisture sorption for reduced and succinylated wool fibers. (●) SCRW ; (▲) D'SCRW ; (■) DSCRW.

もかわらず、C および E_1 が低いという矛盾した結果が得られた理由として、サクシニル化試料では BET 型の機構にそって収着する水分子が未処理羊毛等に比べて少ないことが考えられる。

3.4 BET 理論と高分子溶液論との組み合わせ機構

各試料の BET プロットが高い相対圧域で直線から上方にずれたことから、水分子ははじめ極性基に局在的に収着し (BET 型)、その後高分子に無秩序に混合していく、Flory-Huggins (FH) の式 (4) で表される高分子溶液論型の機構 (溶解型) にそっていることが予想された。そこで、BET 型で単分子層が収着した後、溶解型の機構 [17] にそって収着すると仮定し、(4) 式を適用することを試みた。

$$\ln x = \ln v_1 + (1-v_1) + \chi_1(1-v_1)^2 \quad (4)$$

x : 水 (気体) の相対圧, v_1 : 水の体積分率, χ_1 : 相互作用パラメータ

実験値すなわち測定した各相対圧での水の収着量から、先に求めた N_m を減じた値を溶解型の機構で収着した水分量として吸湿試料中の水の体積分率を求め、これを (4) 式の v_1 に代入して各相対圧での χ_1 を算出した。実験値からそのまま求めた χ_1 は相対圧値によって分散していたが、このように N_m を差し引いて求めた χ_1 は、W と RW の場合のみ一定の範囲に収まった (図 6 W, RW)。このことから単分子層形成後の水蒸気の収着には FH 式の適用が妥当であると考えられる。得られた χ_1 の平均値を (4) 式の χ_1 に代入して算出した各相対圧での水の収着量 (g/100g) を使って再び収着等温曲線を作成し、実験値と比較した (図 7)。W と RW については、相対圧 0.2 以上で実験値と計算値はよく一致していた (図 7)。このことは、吸湿初期では水分子は BET 型の機構で収着し、分子表面に水の単分子層が形成された後は溶解型の機構でランダムに高分子基質に混合していくという先に仮定した機構を支持している。他方、同様の方法で求めたサクシニル化試料の χ_1 にはなお若干のばらつきが見られた。図 7 の DSCRW および D'SCRW については低～中相対圧領域で、SCRW についてはほぼ全域で実測値による収着等温曲線と計算値によるものとの間にずれが認められた。サクシニル化試料では C および E_1 値からも推測されたように、BET 型の機構で収着する水分子が少ない、すなわち一定量の水分子は極性基に収着するが、単分子層を完全に形成する前に溶解型の機構で収着することが予想される。そこで N_m にファクターをかけた値を、測定した水の収着量から差し引いた値を溶解型の機構で収着した水分量として (4) 式の v_1 に代入して χ_1 を求め、先と同様に収着等温曲線を作成した。ファクターの値は、計算値が実測値にもっとも近くなるようにトライアンドエラーで求めた。この結果、図 7 に示すように SCRW では 0.3, DSCRW および D'SCRW では 0.5 を各 N_m に乗じると実測値にもっとも近

い収着等温曲線が得られた。このことは、SCRW は BET 型の機構で収着する水分子は単分子層の形成に必要な量の約 3 割、DSCRW および D'SCRW では約 5 割でありそれ以上は溶解型の機構で収着したことを示唆する。これらの結果は、羊毛に本来存在する水酸基やアミノ基が減少し、カルボキシルイオンあるいはカルボキシル基が著しく増加すると水分子の収着機構も変化することを示唆している。また、SCRW と DSCRW および D'SCRW でのファクターの差は、カルボキシルイオンとカルボキシル基の水分子との結合力の差に対応するものと考えられる。

(4) 式の相互作用パラメータは水の高分子への混合の難易度を示す係数で、値が小さいほど溶液形成のエネルギーが少ない、すなわち親水性が高くなることを意味する。先述のように試料に一定量の水分子が極性基に収着した後溶解型の機構で収着したと推測した水分量を (4) 式に代入して算出した χ_1 を図 8 で比較すると、SCRW 以外の試料の χ_1 は 1.0～1.5 の範囲にあり試料間での差はほとんどない。他方、SCRW の χ_1 は 0.5～1.0 で明らかに低く、実験で認められた吸湿性の結果にほぼ対応している。

4. 総 括

羊毛の吸湿性は本来高いが、サクシニル化によってさらに大きく向上する。これにはサクシニル化によって導入された、金属塩を形成しているカルボキシルイオンの寄与が大きい。他方、脱塩処理によってカルボキシルイオンがカルボキシル基に変化した脱塩サクシニル化還元羊毛の吸湿性は未処理羊毛よりわずかに低かった。このことは、サクシニル化の主要反応サイトである水酸基やアミノ基のほうが、導入されたカルボキシル基より吸湿への寄与が大きいことを示唆している。未処理および選

Fig. 6 χ_1 values of the chemically modified wool fibers. The χ_1 values were calculated using dissolution water content obtained by subtracting N_m from sorbed water. (●) W; (○) RW; (■) SCRW; (△) D'SCRW; (▲) DSCRW.

Fig. 7 Comparison between calculated and experimental isotherms for the different chemically modified wool fibers.

(●) Experimental values; (○) Calculated values from Flory-Huggins equation using dissolution water content obtained by subtracting N_m from sorbed water and χ_1 (1.17 for W, 1.24 for RW, 0.989 for SCRW, 1.42 for DSCRW and 1.52 for D'SCRW); ($\triangle$) Calculated values from Flory-Huggins equation using dissolution water content obtained by subtracting N_m multiplied with factor (0.3 for SCRW, 0.5 for DSCRW and D'SCRW) from sorbed water and χ_1 (0.640 for SCRW, 1.19 for DSCRW and 1.27 for D'SCRW).

Fig. 8 χ_1 values of the chemically modified wool fibers. The χ_1 values were calculated using dissolution water content obtained by subtracting N_m multiplied with factor (0.3 for SCRW, 0.5 for DSCRW and D'SCRW) from sorbed water. (●) W; (○) RW; (■) SCRW; (△) D'SCRW; (▲) DSCRW.

元羊毛への吸湿機構として、はじめに水分子は試料の極性基に局在的に収着し単分子層を形成した後、高分子内に無秩序に混合していくことが推測された。他方、サクシニル化還元羊毛の場合、単分子層を形成する量の30%、脱塩したサクシニル化還元羊毛の場合同じく50%の水分子が収着するとそれ以降は無秩序に混合する機構で収着することが推測された。

謝 辞

本研究のX線回折による分析では、株式会社リガク応用技術センターの佐々木美穂氏に協力いただき感謝申し上げたい。本研究は平成17年度科学研究補助金(基盤研究(C))17500517の補助を受けて行われた。

1. N. Kohara, C. Takizawa and K. Sasaki, *J. Home Economics Japan*, **49**(1), 41 (1998).
2. N. Kohara and C. Takizawa, *Sen'i Gakkaishi*, **53**(10), 461 (1997).
3. N. Kohara, M. Kanei and T. Nakajima, *Text. Res. J.*, **71**(12), 1095(2001).
4. I. Klotz, M. *Enzymology*, **11**, 576(1967).
5. N. Kohara, M. Kanei and T. Nakajima, *Text. Res. J.* **74**(10), 856(2004).
6. Y. Nakamura, K. Kosaka, M. Tada, K. Hirota and S. Kunugi, 7th *Int. Wool Text. Res. Conf., Tokyo, Society of Fiber Science and Technology, Japan*, 171 (1985).
7. E. H. D. Du Toit, N. J. J. Van Rensburg, and O. A. Swanepoel, *J. S. Afr. Chem. Inst.* **18**, 52(1965).
8. H. Toyoda, Y. Chonan, T. Imai, A. Matsunaga and A. Kawamura, *Hikakugaku*, **183**, 153(1972).
9. A. Prisot and J. Derminot, *Appl. Polymer Symp.*, **18**, 45 (1971).
10. R. Jeffries, *J. Text. Inst.*, **51**, T399(1960).
11. H. Gocho and T. Nakajima, *Sen'i Gakkaishi*, **50**(7), 321 (1994).
12. M. Ooguchi, K. Igeta and T. Yasumura, *Sen'i Gakkaishi*, **35**, T-28(1978).
13. S. Rosenbaum, *J. Polym. Sci. Part C*, **31**, 45(1970).
14. M. Fukuda, M. Ueda, A. Emoto and H. Kawai, *Sen'i Gakkaishi*, **46**(10), 415(1990).
15. H. Gocho, A. Tanioka and T. Nakajima, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 155(1998).
16. S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
17. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.