ボールミル処理により調製した羊毛の高次構造と染着性

宮本 ひとみ^{*1, #}・釣谷 隆^{*3}・吾郷 万里子^{*3}・山根 千弘^{*2}・上田 充夫^{*2}・岡島 邦彦^{*3}

Structure and Dyeing of Wool Treated by a Ball-Milling Method

*Hitomi Miyamoto^{*1, #}, Takashi Tsuritani^{*2}, Mariko Ago^{*2}, Chihiro Yamane^{*3},
Mitsuo Ueda^{*3}, and Kunihiko Okajima^{*2}*

^{*1} Graduate School of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

^{*2} Department of Nano Material and Bio Engineering, Graduate School of Engineering, Tokusihima Bunri University, 1314-1, Shido, Sanuki, Kagawa 769-2193, Japan

^{*3} Faculty of Home Economics, Kobe Women's University, 2-1 Aoyama, Higashisuma Suma-ku, Kobe 654-8585, Japan

Abstract : We investigated the relationship between superstructure, especially crystallinity determined by the X-ray diffraction intensity of $2\theta=9^\circ$, and dyeing of wool treated by mechano-chemical method, and the effects of water on the structural change of the wool. The cuticles of wool surface seemed to be completely destroyed by ball-milling. The X-ray diffraction patterns indicated that the crystallinity ($2\theta=9^\circ$) originating from α -helix structures of keratin in the wool markedly decreased by the ball-milling when water content of the wool was low. The wool samples with water content of over 25% tended to keep their crystallinity even after the ball-milling treatment. The degree of dyeing of wool samples increased with decrease of the crystallinity of the wool, probably due to increasing accessibility of dyes to inner structure. On the other hand, the superstructure including the crystallinity of the wool seemed to be recovered with addition of water after ball-milling treatment, resulting in low dyeing ability.

(Received 1, February 2013 ; Accepted 23, October 2013)

1. 緒 言

羊毛の染色は、タンパク質の物理的、化学的構造に影響を受けるといわれている。例えば、 100°C に設定した 8.0 M の臭化リチウム水溶液で行った過収縮処理により羊毛の結晶構造を α -ヘリックスから β シート構造へ転移させると、マイクロフィブリルとマトリックス間の結合が解裂し、染着速度が速まり、平衡染着量が増加する[1]。また、n-プロパノールやクロロホルム/メタノールなどで前処理を行った羊毛は、表面及び内部の脂質が取り除かれることにより、染料の染着が促進される[2]。未処理のメリノウールとリンカーンウールでは平衡染着量に差は認められないが、沸騰水浴中で延伸率 50% まで一定速度で延伸処理を施すと、平衡染着量に差異が認められる[3]。これは、リンカーンウールがメリノウールに比べて比較的疎な構造をもつことに関連する。

一方、羊毛の広角 X 線回折は、非常にブロードではあるが、低角側から $2\theta=9^\circ$ に α -ヘリックス側鎖の面間隔 0.98 nm 由来するピーク、 $2\theta=18^\circ$ に β -シート構造に起因するピーク、 $2\theta=19^\circ$ に α -ヘリックス構造に起因するピーク、 $2\theta=20\sim 30^\circ$ には α -ヘリックスと非晶の両方の部分に起因するとされる比較的大きい幅広いピークが観察される[4,5,6,7]。羊毛の染色では、様々な要因が複雑に影響を及ぼしあっていると考えられ、最も重要な要因が何なのかは未だにわかっていない。したがって、これらを系統的、総合的に検討する必要があると考えられるが、まず、羊毛の高次構造と染着性の関連の検討が十分になされていないので、それを明らかにする必要がある。そこで、セルロースではその結晶性を低下させることができると知られているボールミル処理を、羊毛にも適応させ、羊毛の高次構造を乱すことを試みた。本検討で使用したボールミルを用いて、羊毛の粉末化のための検討がなされているが、結晶という観点からはされていない[8]。また、特定割合の水分添加を行ったセルロースにボールミル処理を行うと、構造が大きく変化することが知られている[9]。そこで、本研究では、広角 X 線プロファイルの α -ヘリックス構造に起因すると考えられている $2\theta=9^\circ$ の回折

corresponding author

^{*1} 横浜国立大学大学院

^{*2} 神戸女子大学大学院

^{*3} 徳島文理大学大学院

ピークの解析を中心に、羊毛の高次構造と染着性の関連を検討したので報告する。また水分の添加量の違いによる羊毛の構造変化についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料調製方法

精製トップ糸(羊毛 100%, 日本毛織株式会社より提供)を、後のボールミル処理及び水分添加処理による影響を均一的に試料に与えるために細かく切断し、相対湿度 65%、温度 20℃ に静置し水分率を 15% に調整した。これを Blank とする。次に、試料の乾燥重量に対して 10, 20, 30, 40, 50wt%の水を Blank 試料に添加した。Blank 試料と、この水を添加した試料に物理的影響を与えるために遊星型ボールミル(FRITSCH 社製, P-5)で、300rpm, 60 分間(10 分粉碎, 10 分休止を 6 回繰り返す)処理を行った。この試料をそれぞれ W_{15} , W_{25} , W_{35} , W_{45} , W_{55} , W_{65} とする。ここで下付数字は試料の水分率を示す。なお、処理容器は密閉されており、処理前後の水分率は変化しないことを確認している。一方、Blank 試料に水を添加せずにボールミル処理を行った W_{15} に、試料の乾燥重量に対して 10, 20, 30, 40, 50wt%の水を添加した試料を WW_{25} , WW_{35} , WW_{45} , WW_{55} , WW_{65} とする。

2.2 解析

走査型電子顕微鏡観察(SEM)

走査型電子顕微鏡(SEM)装置(KEYENCE, VE-7800)を用いて、電圧 1.5kw の設定で測定を行った。

広角 X 線回折測定(WAXD)

X 線測定装置(Rotaflex Ru-200PL, Rigaku Denki Co. Ltd., Japan)を用い、各種試料を以下の条件で測定を行った。回転陰極 Cu, 電圧 40kv, 電流 30mA, スキャンスピード 2.0°/min, 走査範囲 5°~60°, サンプル幅 0.02°, 内部標準(Si, $2\theta=28.45^\circ$)。各種試料は、カッティングミルを用いて粉碎し 120 μm 以下の粉末となるように調製した。その後、0.05 g の試料を 20 kN の圧力を加えてペレット状(直径 13 mm, 厚さ約 1 mm)に成型し、これを測定試料とした。

吸光度測定

図 1 に示した 2 種類の染料(直接染料として Direct red 28, 酸性染料として Acid Black 1)を使用した。試料は、各染料溶液 150ml に 35℃ 環境下で一定時間(5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 分)浸漬させた。吸光度測定は、1ml ずつ溶液を採取して行った。染色条件は、染料の水溶液濃度 0.25wt% (乾燥繊維重量に対し 5%w/w)、液比 20 で行った。本研究の染着性評価は 35℃ で最長 60 分の浸漬であるため、染料の羊毛への吸着は平衡に達していると言いがたい。このため、ここで使用する染着性という言葉は、染色速度と染着量との両面を意味している見かけのパラメータである。

3. 結果と考察

図 2 に Blank および各種処理後の SEM 写真を示す。Blank(図 2a)は、羊毛の特徴であるクチクルが繊維表面に確認できた。すべてのボールミル処理において元の羊毛組織が破壊されている様子が観察された。処理サンプル間で大きな違いは観察されなかったが、Blank のボールミル処理である W_{15} (図 2b)は、水を添加してボールミル処理を行ったサンプル($W_{25}\sim W_{65}$, 図 2c~g)よりも容易に粉碎されやすいように見える。 W_{15} の繊維表面ではクチクルが確認できないことから、SEM 写真で観察される繊維表面の堆積物の多くは、粉碎によって剥離されたクチクルであると推測される。また、 $W_{25}\sim W_{65}$ は、水分添加率の増加に伴って堆積物が減少している様子が観察できる(図 2c~g)。このように、ボールミル処理を行うことで、羊毛の繊維表面ではクチクルの剥がれや繊維の裂けが起これ、マイクロフィブリル化もしくはマイクロフィブリル化が認められた。一方、ボールミル後に水を添加したサンプル(W_{15} に水を添加したサンプル $WW_{25}\sim WW_{65}$)は、繊維表面の堆積物が少ないことが見てとれる。これは、ボールミル処理後に添加した水により繊維表面の堆積物が剥がれ落ちたためと推測される。特に WW_{65} (図 2i)では繊維表面のクチクルがボールミル処理によって完全に剥離された様子が観察された。

図 3 に WAXD を示す。ケラチン繊維の WAXD パターンは Pauling らによって決定されている[4]。 $2\theta=9^\circ$ に見られるピークは、一般的に α -ヘリックス側鎖の間隔 0.98 nm に起因する特徴的な反射と言われる。 W_{15} では、繊維軸方向に配向した α -ヘリックス構造に起因する $2\theta=9^\circ$ のピークが顕著に低下した(図 3b)。 $W_{25}\sim W_{65}$ は、水の添加率の増加に伴って、 $2\theta=9^\circ$ に起因する結晶性の低下が抑制された(図 3c~g)。羊毛の結晶性は様々な処理を施すことで低下することが報告されている。例えば、羊毛に爆破処理を行うと、圧力の増加に伴って $2\theta=9^\circ$ の結晶性がわずかに低下すること[10]：羊毛を粒子化させると、サイ

Fig. 1 Chemical structure of direct and acidic dye stuffs.

ズの低下に伴い結晶性が低下すること[11]：高温(120, 130℃)で5時間処理を行った羊毛は、未処理の羊毛と比べて40～56%程度結晶性が低下すること[12]などである。

Fig. 2 SEM micrographs of wool samples : a, Blank ; b, W₁₅ ; c, W₂₅ ; d, W₃₅ ; e, W₄₅ ; f, W₅₅ ; g, W₆₅ ; h, WW₂₅ ; i, WW₃₅ ; j, WW₄₅ ; k, WW₅₅ ; l, WW₆₅.

しかし、これらの報告では、結晶性の変化と染色性に関する議論はほとんどなされていない。ここでは、先に述べた α -ヘリックス構造に起因すると考えられている $2\theta=9^\circ$ の回折ピークの高低を、結晶の形成度合い(結晶性の高低)と便宜的に定義し、高次構造の変化を示す指標とした。一方で、W₁₅に水を添加したWW₂₅～WW₆₅では、水の添加量の増加に伴って、 $2\theta=9^\circ$ に起因する結晶性の回復を確認した(図3h～l)。非晶の羊毛を水中に浸漬させると、繊維軸方向に配向した α -ヘリックス構造が完全に再生することが知られている[13,14]。これはWW₂₅～WW₆₅で確認された $2\theta=9^\circ$ のピークの回復と一致し、この回復は α -ヘリックス構造の回復によるものであることがうかがわれる。このことから、ボールミル処理により物理的な衝撃を加えても、 $2\theta=9^\circ$ の結晶性は低下するものの、吸水により回復する程度の高次構造のわずかな乱れなのかもしれない。低湿度(<35%)に設定した環境中での非晶の羊毛は、60日後も構造変化することがないと報告されており、水は α -ヘリックス構造への変化に重要な役割をもつ可能性が高いと報告されている[15]。我々の検討においても、水の添加率の増加により、 $2\theta=9^\circ$ のピークの回復が高い傾向がある。つまり、このX線により観察された $2\theta=9^\circ$ のピークは主に α -ヘリックス構造に起因するものであると推測される。一方、 $2\theta=18^\circ$ は β -シート構造に起因するピーク、 $2\theta=19^\circ$ は α -ヘリックス構造に起因するピーク、 $2\theta=20\sim30^\circ$ には α -ヘリックスと非晶の両方の部分に起因するとされる[6]。今回のデータは極めてブロードであるため、これらのどの構造に起因するピークであるかは不明である。しかしながら、WW₅₅とWW₆₅ではわずかに低角側へ

Fig. 3 WAXD patterns of the wool samples : a, Blank ; b, W₁₅ ; c, W₂₅ ; d, W₃₅ ; e, W₄₅ ; f, W₅₅ ; g, W₆₅ ; h, WW₂₅ ; i, WW₃₅ ; j, WW₄₅ ; k, WW₅₅ ; l, WW₆₅.

のシフトが観察された。これは、低水分率下でボールミル処理され、最も結晶性が低下した状態で、水が供給されたため、 β シート間隙に水分子が入り、シート間隔がわ

ずかに拡大した可能性がある。また、ケラチン繊維は、熱あるいは延伸処理に伴い α から β の転移が報告されている[16,17]。ボールミル処理を行うことで試料温度が高くなるため、 α から β の転移が一部で起こる可能性がある。また一方で α -ヘリックス構造の回復が確認されていることから、 α に起因するピークである可能性もある。いずれにしても、 α と β のどちらに起因するものかは不明であるが、水の添加により結晶回復が確認された。

図4にそれぞれのサンプルの吸光度の減少率を示す。

Acid Black 1 の最高吸光波長である 620 nm での減少率の変化を示した。Blank サンプルは、染浴中に 60 分間浸漬させても、吸光度がほぼ変化しない。これは染浴温度を 35℃ 一定として測定したことにより、水膨潤により形成される細孔サイズが Acid Black 1 の分子サイズよりも小さいためと推測される。本研究では、高次構造の変化と染着性の関連を明らかにすることを目的とした。このため、未処理の羊毛の状態では、染料が侵入し難い条件として 35℃ の温度設定で検討した。一方、一般的な酸性染料は、本検討で使用した Acid Black1 に比べて分子量が小さいのが特徴であり、また、羊毛への染着速度が速いことが知られている。このため、分子量の低い一般的な酸性染料では、低温でさえも未処理の羊毛に染着する可能性がある。そこで、直接染料に比較的近い分子量の染料である

Fig. 4 Spectrometry analysis of dye solution of Acid Black 1 at different time : a, Blank ; b, W₁₅ ; c, W₂₅ ; d, W₃₅ ; e, W₄₅ ; f, W₅₅ ; g, W₆₅ ; h, WW₂₅ ; i, WW₃₅ ; j, WW₄₅ ; k, WW₅₅ ; l, WW₆₅.

Fig. 5 Histograms showing the change in dye exhaustion of treated wool samples based on Blank sample : a, W₁₅ ; b, W₂₅ ; c, W₃₅ ; d, W₄₅ ; e, W₅₅ ; f, W₆₅ ; g, WW₂₅ ; h, WW₃₅ ; i, WW₄₅ ; j, WW₅₅ ; k, WW₆₅.

Acid Black1 を使用し、高次構造の変化の程度を見る指標とした。図 4b や c の吸光度の変化をみると、60 分浸漬時でも吸光度が低下する様子がうかがえる。この結果より、今回の染色性評価は 35℃ で最長 60 分の浸漬であるため、染料の羊毛への吸着は平衡に達しているとはいえない。このため、ここで使用する染色性という言葉は、染色速度と染色量との両面を意味している見かけのパラメータである。W₁₅ は、吸光度の急激な低下が観察され、60 分後には 30% 程度にまで低下した(図 4b)。これは羊毛内部の非晶領域が増加し、染色座席が増加したためと考えられる。一方、脱スケールにより染料の吸着速度が増大することが報告されている[18,19,20]。しかしながら、図 4e や f も同様に表面のクチクルは剥離されているにも関わらず、吸光度の低下がほとんど見られないことから、35℃ ではクチクルの有無に関係なく、染色性は低いと考えられる。つまり、図 4b で観察される吸光度の低下は、WAXD 測定で観察された、羊毛の結晶性の低下を含む高次構造の変化に関連するものと推測できる。W₂₅~W₆₅ は、水の添加率の増加に伴い W₁₅ よりも吸光度の低下が抑えられている。これは、2θ=9° の結晶性の低下が抑制されていることと一致する。これらの試料は W₁₅ に水を添加しただけのものであるから、クチクルの除去度合いは同じはずである。したがって、WW₁₅~WW₆₅ では高次構造の回復に伴い、吸光度の低下が抑制される様子が観察される。このように、2θ=9° のピークで表される結晶性を含む高次構造の変化が染色性と同じ傾向を示す結果を得た。

図 5 に染色 60 分浸漬時の Blank の染色量に対する各試料の染色量の比を示す。高次構造が最も乱れた W₁₅ は、Blank の染色量の 9~14.5 倍程度と極めて高い染色量であった。どのサンプルにおいても、Acid Black 1 は Direct Red 28 より染色量が高い結果となった。これは Direct Red 28 が Acid Black 1 よりやや高いためと推測される。全体的傾向は Acid Black 1 と Direct Red 28 との間に大きな違いは見られなかった。W₂₅~W₆₅ は、水の添加率の増加に伴って、染料の染色量が低くなった。同様に、WW₂₅~WW₆₅ においても水の添加率の増加に伴って、染料の染色割合が低くなる傾向がみられた。水添加により 2θ=9° に関与する結晶の乱れが抑えられたこともしくは結晶が回復したことなど高次構造に起因する可能性が高い。羊毛の α 結晶構造の崩壊に伴う非晶領域の増加やマイクロフィブリルとマトリックスの境界領域の破壊などにより解離定数が増加し、平衡染色量が増加することが知られている[1]。本検討は測定温度が低いため、平衡染色量に到達していない可能性が高いが、α ヘリックス構造を基本とする高次構造の秩序が高いほど 60 分浸漬時の染色量が低いことが観察された。言い換えると、ボールミル処理による高次構造の乱れに伴い見かけの染色性が増加する傾向がうかがえた。低温条件で行った実験であり、染色している領域は、非ケラチンタンパク質が主たる成分となるエンドクチクルと細胞膜複合体である可能性がある。

また、平衡染色状態に達していない可能性があるため、染料の細胞間隙拡散が主な要因となるが、わずかながらボールミル処理により非晶化した部分への染料の染色に関しても観察できている可能性がある。つまり、内部の高次構造によって染料の吸着が支配されており、古賀らの推測[1]と一致する。一方で、W₄₅~W₆₅ では、クチクルで染料が侵入し難い Blank の染色率と同程度かわずかに低い結果となった。つまり、ボールミル時にある特定割合以上の水分があることで染料が侵入し難いような構造変化を行った可能性がある。セルロースに水を 30wt% 加えてボールミル処理を行うと、セルロースの結晶構造が I 型から II 型に転移することが知られている[9]。特定量の添加による変化ではないが、羊毛においても水を加えることにより構造変化がおこるのかもしれない。

4. 結 言

羊毛にボールミル処理を行い、水の添加による高次構造と染色性の関連を検討した。

ボールミル処理を行うと、羊毛繊維表面に見られるクチクルが剥がれ落ち、部分的にマイクロフィブリル化もしくはマイクロフィブリル化する様子が観察された。水を添加せずにボールミル処理を行った羊毛は、2θ=9° のピークの結晶性の明らかな低下が観察された。X 線回折より、水を添加してボールミル処理を行った羊毛では、水の添加率の増加に伴い、この結晶性の低下を抑制することを確認した。また、水を添加せずにボールミル処理を行い、その後水を添加した WW₂₅~WW₆₅ では、水の添加率の増加に伴い、2θ=9° の結晶性の回復が観察された。染料の見かけの染色性は、高次構造の乱れに伴って急激に増加傾向がみられることが明らかとなった。染色温度が低い場合では、クチクルの有無にかかわらず、膨潤度が低いため、ほとんど染色されない。また、低温で染色している領域は、非ケラチンタンパク質が主たる成分となるエンドクチクルと細胞膜複合体である可能性が高いが、2θ=9° の α ヘリックス構造を含む高次構造の乱れに伴って見かけの染色性が大きく変化することから、高次構造が染色に関連していることが示唆された。

謝 辞

本研究の一部は独立行政法人 日本学術振興会の科学研究費(特別研究員奨励費)の助成を得たものである。

文 献

1. J. Koga, K. Joko, and N. Kuroki, *SEN'I GAKKAISHI*, **42**, 12, p.75 (1986).
2. K. Joko, J. Koga, and N. Kuroki, *SEN'I GAKKAISHI*, **42**, 4, p.94 (1986).

3. 上甲恭平, 古賀誠一, *SEN'I GAKKAISHI*, **47**. 10, p.549 (1991).
4. L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **37**, p.205 (1951).
5. D. Rama Rao, and V. B. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, p.1109 (1992).
6. N. Nishikawa, Y. Tanizawa, S. Tanaka, Y. Horiguchi, and T. Asakura, *Polymer*, **39**. 16, p.3835 (1998).
7. 福田光完, 河合弘勉, 兵庫教育大学紀要, **9**, p.271 (1988).
8. K. Joko, *SEN'I GAKKAISHI*, **59**. 1, p.30, (2003).
9. M. Ago, T. Endo, and T. Hirotsu, *Cellulose*, **11**. 2, p.163 (2004).
10. W. Xu, G. Ke, J. Wu, and X. Wang, *Eur. Polym. J.*, **42**, p.2168 (2006).
11. Y. F. Cheng, C. W. M. Yuen, Y. Li, S. K. A. Ku, C. W. Kan, and J. Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, p.803 (2007).
12. L. Long, S. Lei, and J. Guiqin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, p.852 (2008).
13. A. F. Diorio, L. Mandelkern, and E. R. Lippincott, *J. phys. Chem.*, **66**, p.2096 (1962).
14. K. Arai, R. Negishi, T. Suda, and S. Arai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, p.483 (1973).
15. T. Miyamoto, H. Sakabe, and H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **65**. 2, p.109 (1987).
16. T. Miyamoto, H. Sakabe, H. Inagaki, *J. Biol. Macromol.*, **5**, p.188 (1983).
17. T. Miyamoto, *SEN-I GAKKAISHI*, **40**, p.125 (1984).
18. J. A. Medley and M. W. Andrews, *Textile Res. J.*, **29**, p.398 (1959).
19. 滝 文夫, *SEN'I GAKKAISHI*, **33**. 8, p.48 (1977).
20. 高塚 正, *SEN'I GAKKAISHI*, **55**. 5, p.8 (1999).