

部分加水分解した羊毛繊維および羊毛粉末の サクシニル化とその吸水性への効果

小原奈津子, 金井まゆみ, 中島利誠

SUCCINYLATION OF PARTIALLY HYDROLYZED WOOL FIBER AND POWDER AND THE INFLUENCE ON THE WATER ABSORBABILITY

Natsuko Kohara, Mayumi Kanei and Toshinari Nakajima

Wool fiber and powder were succinylated with succinic anhydride in aqueous alkaline solution in order to improve water absorbability after partial hydrolysis with HCl that was a pretreatment to enhance the reactivity. Succinylation after partial hydrolysis raised the water absorbabilities of both samples to ca. 5 times. The water absorbability of the succinylated samples and add-ons of succinic anhydride showed a linear relationship in each case of wool fiber and powder, which suggests that carboxyl groups introduced in the samples by succinylation contribute the absorbance of water. Water regain of these samples also increased by 1.0~4.1% after the partial hydrolysis and succinylation.

1. 緒言

近年、世界の羊毛生産量は年間約2500万トン(未脱脂の状態における)に及んでいる。この膨大な量の生産に伴い、使用済み羊毛製品やそれらの製造工程からおびただしい量の廃羊毛が排出することは想像に難くない。他方、羊毛の主成分であるケラチンの化学構造は、種々の反応性官能基を側鎖に有するアミノ酸残基からなるタンパク質である。従って、この反応性を利用してケラチンを化学的に修飾することにより特定の機能を付与し、機能性高分子材料として有効に再利用することも可能であると考えられる。このような観点から、我々は廃羊毛繊維の化学修飾による再資源化を最終目的として、羊毛のサクシニル化による吸水性の付与を試みてきた^{1,2)}。

豊田らは、無水コハク酸を用いて牛皮コラーゲンをサクシニル化するとその吸水性が著しく向上したことを報告している³⁾。しかし、同様の方法で羊毛をサクシニル化した場合、吸水性に大きな変化は認められなかった。そこで、本研究では、羊毛の無水コハク酸に対する反応性を高めるための前処理として部分的に酸加水分解しサクシニル化の反応拠点のひとつである遊離のアミノ基を増加させた後、サクシニル化する方法を検討した。また、繊維より表面積の大きい羊毛粉末についてもこの方法を試み、その吸水性への効果を比較した。

2. 実験

2.1 試料

ニュージーランド産コリデール種の羊毛繊維

(トップ) を、中村らの方法⁴⁾ に沿ってベンゼン/エチルアルコール等量混合溶液に浸漬後、ジエチルエーテルを用いて6時間ソックスレー抽出し繊維試料として用いた。

羊毛粉末試料として共栄化学社(株)製のメリーパウダー30を用いた。

2.2 化学処理

部分加水分解

50°Cの1~3mol/L塩酸中(浴比1:50)で繊維試料を15あるいは24時間ゆるやかに攪拌した後、蒸留水で繰り返し洗浄した。粉末試料については、1~2mol/Lの塩酸中で同様に処理したがゲル化したため、3000r.p.m.で5分間遠心分離し上清液を除去した後、多量の蒸留水を加えて攪拌し再び遠心分離する操作を、上清液が中性になるまで繰り返した。

サクシニル化

サクシニル化は豊田らの方法³⁾を参考にして行った。共に1/15mol/Lのリン酸1カリウムおよびリン酸2ナトリウム水溶液を1:19の割合で混合したpH8.0のリン酸緩衝溶液中に試料20gをけん濁あるいは浸漬し(浴比1:50)、所要量の無水コハク酸(40~160g)を少量ずつ添加し、室温で24時間攪拌した。この間pHスタットを用いて10mol/LNaOH水溶液を適宜加え反応系のpHを8.0に維持した。反応終了後、繊維試料を蒸留水で洗浄したが、粉末試料では、部分加水分解の場合と同様に遠心分離機にかけて溶液と分離しながら洗浄した後、凍結乾燥した。

2.3 分析・測定

サクシニル化度

サクシニル化度として、試料への無水コハク酸の付加率を測定した。約3mgの乾燥試料を精秤し、3mLの6N塩酸中110°Cで24時間加水分解した。加水分解試料溶液を40~50°Cの減圧下で

蒸発乾固した後、イオン交換水に溶解させ、約5mLのアンバーライトIR120B(H⁺型)を充填したカラムに通してアミノ酸を除去した。溶離液をでロータリーエバポレーターを用いて50°C蒸発乾固し、3mLのイオン交換水に溶解させた溶液の0.5mLを1試料として、百瀬らの方法⁵⁾に従って、以下のように定量した。

6mLのスクリュウキャップつき反応管に上記の試料水溶液、2mLの活性2-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩溶液(後述1)、1mLのピリジン溶液(後述2)、および1mLの0.25mol/Lジシクロヘキシルカルボジイミド/エタノール溶液を入れ、25°Cで1時間放置した。この混合物に0.5mLの水酸化カリウム溶液(後述3)を加えて密閉し60°Cで15分間加熱した後25°Cに冷却し、水を対照試料として548.8nmにおける吸光度を測定した。あらかじめ濃度の異なるコハク酸水溶液を用いて作成した検量線を使って、試料中に含まれるコハク酸を定量した。

分析は1試料につき3回行い平均値を求めた。

測定に用いた溶液:

1. 活性2-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩溶液: 分析前に0.02mol/Lの2-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩/エタノール溶液と、2gのチオ尿素を100mLの99.5%エタノールに溶解させたチオ尿素/エタノール溶液を等量ずつ混合した。
2. ピリジン溶液: 7mLのピリジンに99.5%エタノールを加え全量100mLとした。
3. 水酸化カリウム溶液: 5gの水酸化カリウムに5mLのイオン交換水を加え、さらにメタノールを加えて全量を50mLとした。

吸水性

試料の吸水性として、純水中の膨潤度を豊田らの方法³⁾に従って測定し評価した。あらかじめ精秤した遠沈管に約0.1gの試料を入れ、110°Cで1時間乾燥後試料重量を精秤し、これに

蒸留水5mLを加え30°Cで4時間ゆるく振とうした。膨潤試料を入れた遠沈管を3000r.p.m.で5分間遠心分離機にかけ上清液を除去した後、膨潤試料の重量を量り、(1)式により吸水量を算出した。測定は各試料3回ずつ行った。

$$\text{吸水量 (g/g)} = (\text{膨潤試料重量} - \text{乾燥試料重量}) / (\text{乾燥試料重量}) \quad (1)$$

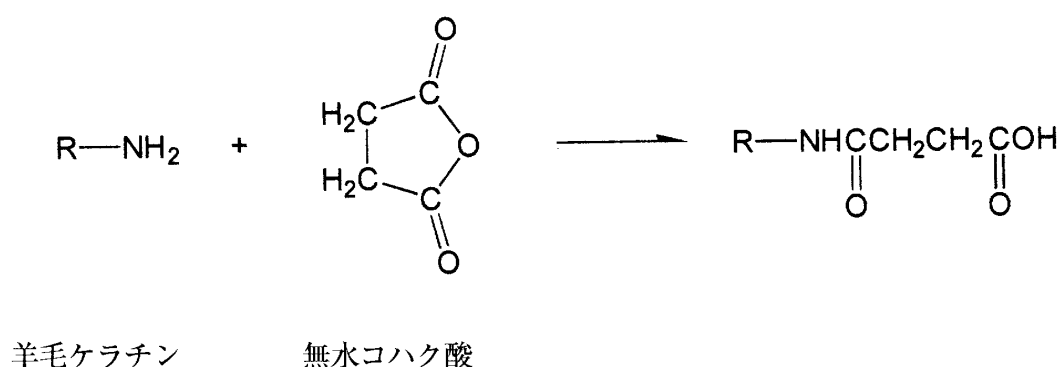
吸湿性

酢酸カリウム、炭酸カリウム、硝酸アンモニウムおよび塩化カリウムの各飽和水溶液を用いてデシケーター法で測定した。試料と飽和塩水溶液を共存させたデシケーターは試料重量が一定になるまで20°Cの恒温室に置いた。

3. 結果と考察

3.1 部分加水分解・サクシニル化

無水コハク酸はアミノ基、水酸基およびチオール基などの活性水素を有するアミノ酸側鎖の官能基に対して、以下のように親電子的に付加する^{5,6)}。



従って、無水コハク酸が羊毛試料と反応するとこれと当量のカルボキシル基が導入されることになる。前に、著者らは羊毛の無水コハク酸に対する反応性をあげるためいくつかの前処理

を試み、還元処理後サクシニル化すると付加率および吸水性が向上することを見出した²⁾。この他の前処理として、部分加水分解により遊離のアミノ基を増加させると羊毛の反応性が向上することが期待された。本研究では、部分加水分解およびサクシニル化の条件を変えて羊毛繊維を処理し、その吸水性に対する影響を検討した。

また、試料として羊毛繊維の他に羊毛粉末(メリーパウダー30)についても同様の処理を試みた。メリーパウダー30は羊毛繊維を還元して可溶化し、再沈でんさせて得た粉末状のケラチン誘導体である。従って羊毛繊維より分子量は低く表面積は大きいことから反応性の高いことが期待された。

表1(次頁)に本研究で用いた試料および処理条件を試料略号と並べて示した。初めに羊毛繊維および粉末試料とともに、塩酸の濃度を1~3 mol/Lと変化させて加水分解した。粉末試料を3 mol/L塩酸で加水分解すると大部分が水溶性となり、回収率が30%以下であったため、粉末試料においては3 mol/L塩酸による加水分解をこれ以上検討しなかった。1および2 mol/L濃

度の塩酸で粉末試料を部分加水分解した場合の収率は49%以上であった。

サクシニル化反応では、試料1gあたり2.0~6.8 gの無水コハク酸を加えたが、この量は約20~

Table 1. Abbreviations of samples used in this work and the treatment conditions.

Abbrev.	Treated samples	Treatment conditions	
		Hydrolysis ¹⁾ Conc. of HCl (mol/L)	Succinylation Succinic anhydride (g/g)
W	wool fibers	-	-
HW-1	wool fibers	1	-
HW-3	wool fibers	3	-
SC-Wa	wool fibers	-	5.0
SC-Wb	wool fibers	-	6.8
SC-Wc	wool fibers	-	6.8 ²⁾
SC-HW-1	wool fibers	1	6.8
SC-HW-3a	wool fibers	3	2.0
SC-HW-3b	wool fibers	3	5.0
SC-HW-3c	wool fibers	3	6.8
SC-HW-3d	wool fibers	3	6.8 ²⁾
MP	Merry powder	-	-
HMP-1	Merry powder	1	-
HMP-2	Merry powder	2	-
SC-Mpa	Merry powder	-	2.0
SC-Mpb	Merry powder	-	6.8
SC-HMP-1a	Merry powder	1 ¹⁾	2.0
SC-HMP-1b	Merry powder	1	6.8
SC-HMP-2a	Merry powder	2	6.8
SC-HMP-2b	Merry powder	2	6.8 ²⁾

¹⁾Samples were hydrolyzed in aqueous HCl at 50°C for 24 h except for SC-HMP-1a, which was hydrolyzed at 50°C for 15h.

²⁾Samples were succinylated repeatedly for twice.

68mmolに該当する。因みに一般に天然羊毛繊維1gあたりに含まれるリジン、ヒスチジンおよびアルギニン残基の合計含有量は955 μ mol[®]、システインは14 μ mol[®]、イソロイシン、スレオニンおよびチロシン残基の合計含有量は1209 μ mol[®]と報告されている。表2にサクシニル化した試料の付加率を示す。これらの付加

Table 2. Add-ons of succinic anhydride.

Sample	Add-on (%)	Sample	Add-on (%)
SC-Wa	6.7	SC-Mpa	10.7
SC-Wb	8.2	SC-Mpb	12.9
SC-Wc	11.8		
		SC-HMP-1a	11.0
SC-HW-1	9.3	SC-HMP-1b	9.0
SC-HW-3a	9.0	SC-HMP-2a	12.2
SC-HW-3b	9.0	SC-HMP-2b	15.9
SC-HW-3c	11.4		
SC-HW-3d	14.4		

率から算出した、ケラチンに付加した無水コハク酸は羊毛1gあたり670~1590 μ molであった。付加率は、加えた無水コハク酸の量にほぼ対応して増加する傾向が認められた。また、サクシニル化のみを施した試料よりあらかじめ部分加

水分解した試料の付加率のほうが高く、さらに用いた塩酸濃度の濃いほうが付加率は高かった。このように、羊毛繊維および粉末の無水コハク酸に対する反応性は部分加水分解によってともに向上した。

3.2吸水性

表3に未処理、部分加水分解およびサクシニル化試料の膨潤による吸水量を示す。サクシニル化を一回のみ施した羊毛の吸水性は未処理羊毛との差が認められなかったが、サクシニル化を2回繰り返すと吸水量は自重の12倍に増加した。

羊毛繊維の場合、部分加水分解だけでも吸水量は未処理試料の倍以上高くなった。3mol/L塩酸で部分加水分解した羊毛繊維1gに対して無水コハク酸を2.0~6.8g加えてサクシニル化した羊毛繊維の吸水量は13~20g/g・woolの範囲にあったが、無水コハク酸を8.0g加えた試料は水溶性となった。この加水分解羊毛を2回サクシニル化した試料の吸水量は20g/g・woolとなり、部分加水分解後1回サクシニル化した試料の最高吸水量以上に値は上がらなかった。

Table 3. Water absorbability of partially hydrolyzed and/or succinylated wool fibers and powders.

Sample	Water absorbability (g/g・sample)	Sample	Water absorbability (g/g・sample)
W	4	MP	6
HW-1	8	HMP-1	3
HW-3	11	HMP-2	3
SC-Wa	3	SC-Mpa	8
SC-Wb	4	SC-Mpb	15
SC-Wc	12		
		SC-HMP-1a	10
SC-HW-1	10	SC-HMP-1b	29
SC-HW-3a	13	SC-HMP-2a	19
SC-HW-3b	15	SC-HMP-2b	29
SC-HW-3c	20		
SC-HW-3d	20		

羊毛粉末をサクシニル化すると処理前の1.5～2倍の吸水量を示した。部分加水分解した羊毛粉末の吸水性は未処理試料より低く、加水分解による効果は認められなかったが、この加水分解試料をさらにサクシニル化すると吸水量は未処理試料の約5倍にまで増加した。

図1に羊毛繊維、羊毛粉末およびこれらの部分加水分解物をサクシニル化した試料の吸水量と無水コハク酸の付加率との関係を示す。それぞれの試料の付加率と吸水量はほぼ直線関係にあり、試料に導入されたカルボキシル基が吸水性に直接寄与していることを示している。

図2に環境湿度を変化させた時の、各試料の水分率の変化を示す。65%R.H.の環境下では羊毛繊維および粉末を部分加水分解すると水分率はやや低くなったが、サクシニル化すると1.0～4.1%高くなった。一般にサクシニル化すると吸湿性は高くなり、特に65%R.H.以上の高湿度条件下での水分率は高くなった。このようにサクシニル化によるカルボキシル基の増加は吸湿挙動にも寄与している。

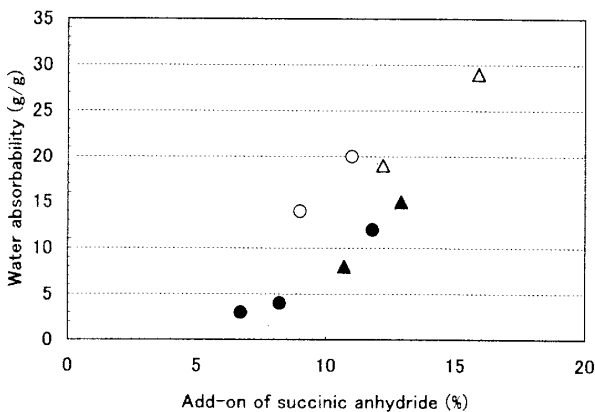


Figure 1. Relationship between add-on of succinic anhydride and water absorbability of succinylated keratin derivatives

● SC-W ○ SC-HW-3 ▲ SC-Mp △ SC-HMP-2

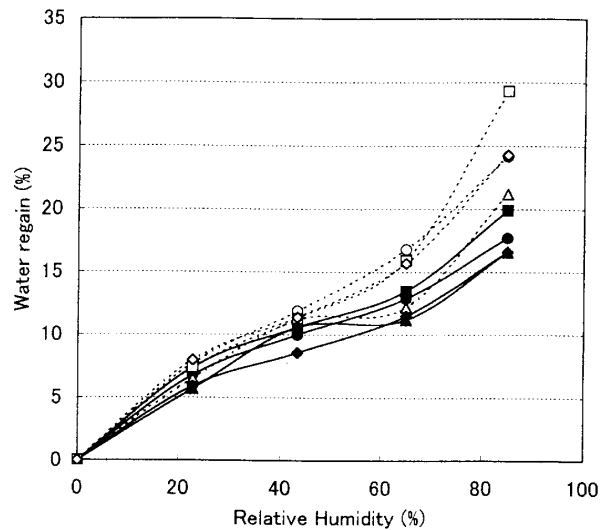


Figure 2. Hygroscopicity of succinylated keratin derivatives

● W ○ SC-Wb ▲ HW-3 △ SC-HW-3c
■ MP □ SC-MPa ● HMPa ◇ SC-HM-1a

4. 結論

サクシニル化処理の前に、羊毛繊維および羊毛粉末を部分加水分解し遊離のアミノ基を増加させると羊毛繊維の反応性は向上し、サクシニル化のみを施した場合に比べ、より高い付加率の羊毛繊維および粉末を得ることができた。部分加水分解後サクシニル化した繊維の吸水量は最高で20g/g・wool、同粉末では29g/g・woolであった。これらの試料の吸水量は無水コハク酸の付加率と直線関係にあり、このことは、試料の吸水性がサクシニル化によって導入されたカルボキシル基に大きく依存することを示唆している。

謝辞

この研究は平成11・12年度文部省科学研究費補助金（基盤研究（A）（1）(No.11308003)）および平成12年度同補助金（基盤研究（C）（2）(No.12680115)）の交付を受けて行われた。

引用文献

1. Kohara, N, Kanei, M. and Nakajima, T.,
Proceedings of CELLUCON'99 in press
2. Kohara, N, Kanei, M. and Nakajima, T.,
Text. Res.J., **71**(12)1095-1098(2001)
3. 豊田春和、長南康正、今井哲夫、松永あや
子、川村亮、皮革化学、18巻3号、153-162 (1972)
4. Nakamura, Y., Kosaka, K., Tada, M., Hirota, K.
and Kunugi, S., 7th Int. Wool Text. Res. Conf,
Tokyo, The Society of Fiber Science and
Technology, Japan, 1985, pp.171-180
5. Momose, T., *Chem. Pharm. Bull.*, **26**(5), 1627-1628
(1987)
6. Asquith, R.S. and Leon, N.H. "Chemistry of
Natural Protein Fibers" , New York and
London, Prentice Hall, 1977, pp. 193-266
7. Klotz, I., *Enzymology* 11, 576-581 (1967);
Glazer, A. N., Delange, R. J. and Sigman, D. S.,
" Chemical Modification of Proteins-Selected
Method and Analytical Procedures" North-
Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975,
pp. 75-76
8. Lindley, H., The Chemical Composition and
Structure of Wool, in "Chemistry of Natural
Protein Fibers" , New York and London,
Prentice Hall, 1977, pp. 147-187