

繊維染色加工用リポソームの利用技術

北野道雄*¹

山本周治*¹

Application of Liposome in Dyeing and Finishing

Michio KITANO, Shuji YAMAMOTO

Owari Textile Research Center, AITEC*¹

最近の繊維加工の特徴として機能性加工があげられる。21世紀の課題として、環境に優しい加工物質の開発についても強く求められている。一方、食品や医薬品、化粧品分野においても地球環境維持のため天然系物質の有効利用が盛んになってきた。このような状況を踏まえて、数年前から繊維加工への天然物応用研究に取り組んできた。今年度は、脂質や類似化合物をベシクルとして用いることにより、各種繊維の染色加工を効果的に行う技術を研究し、染色加工した繊維の持つ機能について明らかにした。

1. はじめに

リポソームは脂質人工膜の一種で、リン脂質や類似化合物に機械的な振動を与える方法等により二分子膜層で包まれた小胞が得られる。この小胞はベシクル(Vesicle)と呼ばれ、この中に蛋白質や種々の機能性分子を組み込むことにより、マイクロカプセルとしての利用が可能である。さらに最近では、医薬品のカプセル化利用技術に大きな期待がかけられ、徐放コントロール機能(DDS=Drug Delivery System)を備えたベシクルとしてリポソーム等の応用が注目されている。これを繊維加工に応用すれば、各種の染料や助剤、繊維加工物質を選択的あるいは集中的に繊維内部に運び届ける機能と放出速度や期間などを任意にコントロールする機能を併せ持たせることが可能である。

ここでは、脂質や脂質類似物質のベシクルを生体への利用と同様の目的で、繊維の染色加工に応用する技術について研究を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

繊維物(JIS添付白布):毛(略記号:W)、ナイロン(N)、ポリエステル(P)系:梳毛糸(レギュラー系、防縮加工系)1/48、1/58、1/60、2/40、2/46、2/48、2/58、2/60、2/74

2.2 天然系加工剤及び薬剤等

リポソーム原料:卵黄由来PC(ヨークオイルL-301(太陽化学製))、大豆由来PC(SLP-ホワイト(ツルレシチン工業製))

脂質類似化合物:MPC(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(日本油脂工業製))重合体5種類

天然高分子:絹フィブロイン(シルクゲンGソルブルKE(一丸ファルコス製))、コラーゲン加水解物(PA-10L)ニッピ製)、羊毛ケラチン加水分解物(プロモイスWK-H(成和化成製))

酵素:蛋白質分解酵素 オリエンターゼ10NL(エイチピアイ製)、ピオプラーゼAPL-30(ナガセケムテックス製)、ケラチナーゼKP(大和化成製)ペクチン分解酵素 プロトペクチナーゼ(ナガセケムテックス製)、Bioprep3000L(ノボザイムズジャパン製)、脂質分解酵素 リパーゼPS(天野エンザイム製)、ラッカーゼB(大和化成製)

メディエーター:ABTS、1-Hydroxybenzotriazole(関東化学製)

染料:Kayarus supra Blue 4BL conc.、Kayanol Milling Blue GW、Kayalon Polyester Blue T-S(日本化薬製)、Erionyl Blue LE-RF(Ciba製)

架橋剤:FS-9000(明成化学工業製)

吸熱剤:キシリトール(東和化成工業製)

清涼感加工剤:TASTEX-COOL(バイエル製)

*1 尾張繊維技術センター加工技術室

2.3 試験装置と試験条件

2.3.1 試験装置

恒温振とう培養機 (Bio-Shaker) BR-30L 型 (大洋工業製)、超音波発生機 GSD-300T (エムエステー製)、帯電性測定装置スタチックオネストメータ (H-0110 型) (シド静電気製)、風合い計測装置 KES-FB2 (純曲げ試験機 KES-FB4 (表面試験機) カトーテック製)、引張試験機 全自動系引張試験機 ST-2000 型 (敷島紡績製)、走査型電子顕微鏡 (SEM) T-330 型 (日本電子製)、顕微鏡 TV 画像撮影装置 微細構造解析装置 (明伸工業製)、測色機 カラーセブン分光光度計 (倉敷紡績製)、赤外線放射温度計 (IT-330) (堀場製作所製)、乾熱処理装置ヤマトファイブオープン DF-41 型 (ヤマト科学製)、マングル (手回しマングル (大栄科学製) ニューマチック加圧 3 Ton 堅型パッター (上野山機工製))

2.3.2 試験条件

(1) ベシクルの調製

卵黄や大豆等の天然物由来リン脂質 (PC: Phosphatidyl choline) 等を出発原料として、ベシクル (リポソーム) の形成を超音波法で行った。超音波処理は図 1 の装置を用いて温度 50 で 20kHz、出力 300W で 3 分間照射した。

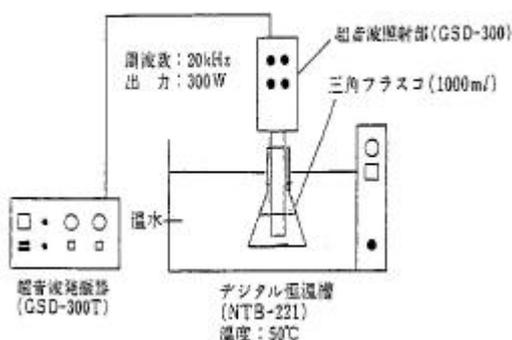


図 1 超音波処理装置構成概要

(2) 天然高分子の分子量測定

天然高分子の分子量測定については、液体クロマトグラフのゲルろ過法 (GFC) で測定した。

(3) 各種繊維の酵素処理加工へのベシクルの応用 ア. 羊毛酵素処理

プロテアーゼによる羊毛酵素処理に対するベシクルの利用効果について調べた。試料としては梳毛糸を用い、酵素には細菌起源の中性またはアルカリプロテアーゼを 5% o.w.f. 用いて 50 で 60 分間振とう培養機で処理した。

イ. ポリエステル繊維の酵素加工への応用

ポリエステル繊維の酵素加工に対するベシクルの使用効果について検討した。試料は J I S 添付白布を用い、脂質分解酵素等を 200% o.w.f. 使用して 40 または 70 で

5 時間処理した。また、酵素処理効率を向上する目的で 2 種類のメディエーター (反応伝達物質) の添加効果についても調べた。

(4) 天然高分子付与加工への応用

ベシクルを応用して羊毛に天然高分子を付与加工する試験を行った。試料は J I S 添付白布を用い、絹フィブロイン、コラーゲン、羊毛ケラチンの加水分解物をベシクル (卵黄由来 PC、MPC) を用いて付与加工した。また、快適性を付与するための天然系加工剤については、絹フィブロインを快適性加工剤保持物質として用い、吸熱作用天然物には糖類のキシリトールを使用した。さらに、繊維に耐久性を持たせるため、架橋剤を併用した。比較のため、市販の清涼加工剤についても試験した。

(5) ベシクル添加加工条件

各種繊維素材に対して、ベシクルを応用した加工を施した。加工試験は振とう培養機を利用して浸漬法により行った。リポソーム濃度 2.5% o.w.f.、酵素濃度 5 ~ 200% o.w.f.、天然高分子濃度 10% o.w.f.、メディエーター濃度 ABTS 1 mmol/L、1-Hydroxybenzotriazole 1 mmol/L とした。この他、パディング法による処理は、パッド浴に布を浸漬した後、マングルで絞り率 90% で付与する方法とした。吸尽法の場合は 50 × 30 分、固着のための加熱条件はいずれも乾熱 100 ~ 130 × 3 ~ 5 分とした。

(6) ベシクル応用染色試験条件

ベシクルの添加による染色特性の違いについては、直接染料や酸性染料、分散染料を 60 ~ 80 で染色して評価した。

2.4 ベシクル応用試験の性能評価試験法

(1) ベシクル応用加工布の染色特性

染色特性の違いについては、染色試料の K/S や色差 E * ab を比較した。

(2) 染色試験試料の洗濯堅ろう度

洗濯堅ろう度は、JIS L0844 A-2 法により調べた。

(3) 吸水性

JIS L1096 A 法 (滴下法) により吸水速度を比較した。

(4) 帯電性特性

スタチックオネストメータを用いて JIS L1094 A 法 (半減期測定法) 印加電圧 (+) 10kV により 20 65% R.H. で測定した。

(5) 強伸度

強力と伸度変化については、試料の強伸度を JIS L1095 7.5.1 (定速伸長型) によって測定した。

(6) 防縮性

洗濯収縮特性については、JIS L1042G 法 (電気洗濯機法) を準用し、洗い方は JIS L0217 105 法 (中性洗剤) によった。各種加工を施した試料の繰り返し洗濯 (最高

40回)に対する経緯方向の収縮率で比較した。

(7) 防しわ性

リポソームやリン脂質類似化合物(MPC)を応用して天然高分子を付与加工した毛織物について、防しわ性をJIS L1059B法(モンサント法)により測定した。

(8) 快適性特性

リポソームを応用して天然加工剤を付与加工した毛織物の快適性評価は、赤外線放射温度計を用いて非接触で織物表面の温度を調べた。

(9) ベシクル応用加工繊維の表面観察

加工した繊維表面の変化を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

3. 結果及び考察

3.1 ベシクルの形成

試験に用いたベシクル形成法については、昨年度の研究結果¹⁾からサイズが均一で安定性が優れている超音波照射法による。

3.2 ベシクルを応用した染色性比較

ベシクルを併用した各種繊維素材の染色性については、リポソーム2.5%o.w.f.を染色浴に添加し、超音波を50で3分間照射した後染色し、分光光度計で測色して比較した。この結果、綿やレーヨンを直接染料で染色した場合、無水硫酸ナトリウムが併存する場合には、わずかではあるが濃染化出来ることが判明した。羊毛やナイロンを半均染またはミーリングタイプの酸性染料で染色した場合、リポソームの添加効果は確認できなかった。しかし、MPCを併用した場合、反応性基によっては明らかな濃染化が認められた。ポリエステルを分散染料で染色した場合は、染色性の違いは全く認められなかった。この他、濃染化が得られた染色試料については、洗濯に対する堅ろう度を調べた。

3.3 酵素処理加工へのリポソームの応用

(1) 羊毛酵素処理への応用

防縮加工を施した羊毛は、一般に加工効果を上げる目的で、酸化や還元処理を行ってスケール部分に変化を与えた後、さらに樹脂加工を施すケースが多い。しかし、樹脂を使用することから、風合い変化を招く場合が多く、最近ではソフトな樹脂を少量使用する加工法が主流となっている。そこで、種々の防縮加工羊毛系に対して、酵素を用いた改質を試みた。また、ベシクルの添加効果についても明らかにした。試料に用いた防縮加工羊毛系は16種類とした。試験方法は、プロテアーゼによる防縮加工羊毛に対する酵素処理とベシクルの添加効果について調べた。酵素濃度5%o.w.f.の改質効果を強さと伸度を測

定して評価した。この結果、レギュラー羊毛を酵素処理した場合と異なり、ベシクルを添加しないで酵素処理を施しても強さや伸度の低下は少ないことが判明した(図2)。また、ベシクルを添加しても強さや伸度の低下はあまり認められなかった。しかし、繊維表面の電子顕微鏡による観察結果から、リポソームを添加した場合には、

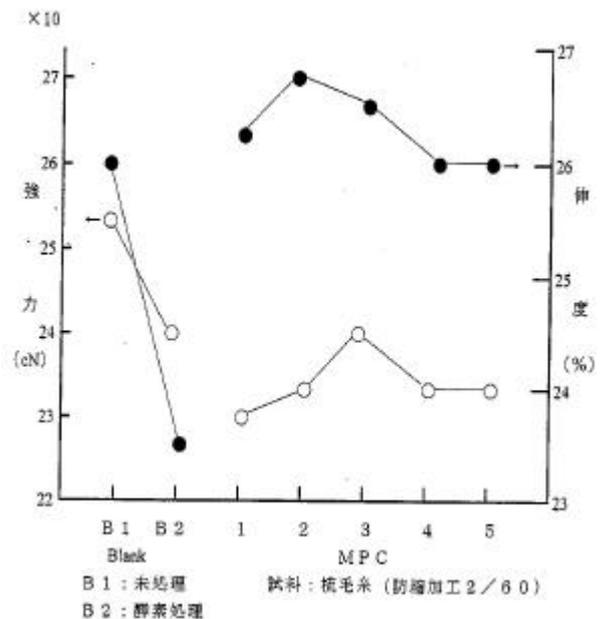


図2 羊毛酵素処理に対するベシクルの添加効果

無添加と比較して酵素作用がより促進されると推察された。さらに、リポソームを添加して酵素処理した場合には、オフスケール効果が高く、凹凸の少ない繊維表面となることが確認できた。以上の結果から、防縮加工羊毛の酵素処理時にリポソームを適量添加することにより、オフスケール処理効果をかなり向上させることが判明した。

(2) 羊毛防縮加工への応用

羊毛防縮加工に対するベシクルの添加効果について調べた。試験は、レギュラー羊毛糸と酵素処理羊毛糸を用いて製織した織物、これを酵素処理したもの、さらにベシクルを添加して酵素処理を行った羊毛織物について繰り返し洗濯に対する防縮性能を比較した。この結果、ベシクルを添加した酵素処理により加工を施した試料が最も防縮性能が高いことが判明した。

(3) ポリエステル繊維の酵素加工への応用

ポリエステル繊維の酵素加工については、先にその可能性について研究したが²⁾、改質に適した酵素(リパーゼ、ラッカーゼ)をうまく選択すれば、繊維表面にわずかなクラック程度の分解を生じることが確認できた。ここでは、このポリエステルの酵素処理に対してリポソームを添加した場合の効果について調べた。この結果、リ

リポソームを添加することによって明らかに酵素による繊維分解が促進されることが判明した。添加による促進効果に関する詳しい考察については、さらに試験を重ねる必要がある。単純に考察すれば、染色の場合と同様にリポソームがポリエステルに対する酵素のキャリアー剤として働くものと推察できる。

3.4 天然加工剤による繊維加工への応用

(1) 天然高分子付与加工への応用

天然高分子を用いた繊維加工については、数多く報告されており、羊毛の形態安定加工に関しては、数年前に多方面から注目され、現在も工場レベルで実施されている。天然高分子として絹フィブロインや羊毛ケラチン、コラーゲン等の繊維状タンパク質の加水分解物を羊毛内部に吸着させるもので、セット性が向上してしわ回復性が増加する。³⁾ここでは3種類の天然高分子を用いてウールに加工する場合、リポソームを併用する効果について調べた。ここで用いた天然高分子の分子量はGFCにより測定した結果、1万前後に分布のピークを持ち、羊毛の内部へ振盪させる目的のセット剤としては理想的な物質である。この結果、羊毛内部における架橋結合の指標となる強力や伸度については過去の研究で明らかにしているが、ここでは、防しわ性について評価した。リポソームの添加によって防しわ度の増加が確認できた。また、リポソーム応用加工繊維の帯電性については、リポソームを応用して天然高分子を付与加工したポリエステルの帯電性特性について比較した。この結果、3種類の天然

高分子とも飽和電圧は低くなり、半減期についてもコラーゲン、羊毛ケラチンで低くなることが分かった。この他、酵素処理によっても飽和電圧、半減期の低下が認められた(図3)。

(2) 天然加工剤による快適性加工への応用

リポソームを応用して天然多糖類のキシリトールを付与加工し、毛織物の快適性を評価した。赤外線放射温度計により非接触で試料温度の変化を測定した結果、リポソームを添加した方が温度低下が大きかった。

4. 結び

以上の結果をまとめると、次のように要約できる。

(1) ベシクルを各種酵素加工(レギュラー羊毛や防縮加工羊毛並びにポリエステルの改質)に応用することにより、加工効果が向上することが判明した。

(2) 天然高分子による各種繊維素材の機能性加工にベシクルを応用することにより、防しわ性の向上、帯電防止効果や防縮性の増加等が確認できた。

(3) 綿やレーヨン、羊毛、ナイロンの染色に対するベシクルの添加効果を調べた結果、直接染料や酸性染料による染色で差異が認められ、低温でも濃染化が得られた。

以上、リン脂質やその類似化合物からなるベシクルの持つ機能を有効利用する目的で、染色や酵素加工に応用した結果を述べた。ここで試験したベシクルに染料や加工剤を内包した小胞体は、粘度やコロイド浸透圧が低いいため、繊維表面や内部への浸透や拡散時に染料や加工剤濃度を高くできると考えられる。以上の結果を総合すると、現在までの研究で蓄積した繊維染色加工工程に応用を試みる手法を採るとともに、得られた評価試験データに関しては十分な考察ができなかった部分もみられた。しかし、リン脂質やその類似化合物のベシクルは、生体適合性や生分解性も高く、環境負荷やエネルギーの削減等の観点から将来的には有望な加工助剤となる可能性が高い。最後に、本研究で用いたような加工薬剤は天然由来のため、地球環境問題に対しては極めて有利な物質と考えられる。本研究の成果が少しでも企業の発展に貢献できることを願っている。

文献

- 1) 愛知県尾張繊維技術センター研究年報: 第23号, 60~78(2002)
- 2) 茶谷、北野: 繊維学会誌, Vol.55, No.5, 150~154(1999)
- 3) 北野: 染色工業, Vol.43, No.4, 180~194(1995)

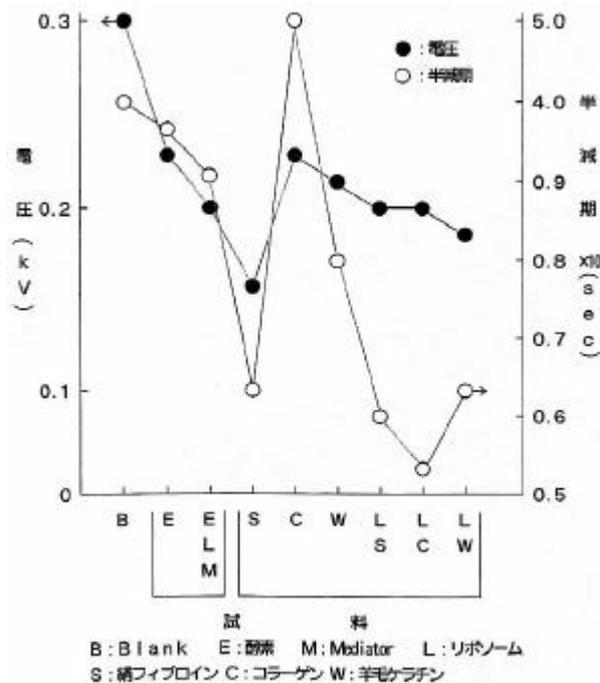


図3 天然高分子付与ポリエステルの帯電性特性