

# セルラーゼによるセルロース系織物の改質

加工技術部 加藤八郎、原田 真、出口和光、丹羽隆治

## 1. はじめに

繊維工業における酵素の利用は近年、いろいろと研究されて実用化も進んでいる。中でもセルラーゼを用いたセルロース系繊維の加工には、その報告例も多くみられる。

例えば、「セルロース系繊維の吸湿性・保水性の向上」、「セルロース系繊維の風合い改良」、「毛羽発生・洗濯収縮率の抑制及び染色性・光沢性向上」を目的としたものなど、具体的な内容に関するものが多い。

しかし、これらの加工方法には管理すべき諸条件が多く、均一な製品を加工しようとするとなかなか難しい点が多い。

現場では、酵素濃度と処理時間によって管理されているが、同一の条件で処理しても、重量減少率に差がみられることがある。この要因として、綿では成熟度やシルケット化度、レーヨンでは紡糸方法の違いによって、スキン・コア構造をはじめとする物性の違いなどが考えられている。

再現性のある処理条件を見つけるため、市販の酵素剤5種類について特性試験を行い、この内から3種類の酵素を選択した。

本稿では、これらの酵素を用いて、よりソフトで美しいセルロース系織物の加工を実現するための基礎的な研究として、数種類の織物について重量減少率と風合い、染色性などの諸物性について

検討したので報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 試験布

試験に使用した織物を表1に示した。

### 2.2 薬剤等

#### 2.2.1 セルラーゼ

- 1) セルラーゼA (G社製)
- 2) セルラーゼB (G社製)
- 3) セルラーゼC (N社製)
- 4) セルラーゼD (N社製)
- 5) セルラーゼE (H社製)

#### 2.2.2 pH緩衝液

酢酸(0.2N)+酢酸ナトリウム(0.2M)

#### 2.2.3 染料・助剤等

- 1) Kayarus Supra Red BWS
- 2) Kayarus Supra Blue 4BL conc
- 3) Diamira Brilliant Blue B
- 4) 無水硫酸ナトリウム
- 5) 第3リン酸ナトリウム
- 6) フィックス剤 (Supra Fix DFC)
- 7) ソーピング剤 (マルチノールF-26)

### 2.3 使用機器

#### 2.3.1 セルラーゼ処理

- 1) 恒温振とう培養装置 (Bio-Shaker)  
BR-30L (タイテック製)
- 2) 2000ml PET ボトル

表1 試験に用いた織物

| 織物名  | 原 糸     | 番 手   |       | 密度 (本/インチ) |    | 質量<br>(g/m <sup>2</sup> ) |
|------|---------|-------|-------|------------|----|---------------------------|
|      |         | たて    | よこ    | たて         | よこ |                           |
| テンセル | 紡 績 糸   | 30 s  | 30 s  | 96         | 98 | 135                       |
| レーヨン | フィラメント糸 | 120 d | 120 d | 88         | 55 | 75                        |
| キュブラ | フィラメント糸 | 60 d  | 75 d  | 139        | 88 | 65                        |
| 綿 30 | 紡 績 糸   | 30 s  | 36 s  | 71         | 68 | 100                       |
| 綿 80 | 紡 績 糸   | 80 s  | 80 s  | 90         | 88 | 55                        |
| 麻    | 紡 績 糸   | 20 s  | 20 s  | 62         | 62 | 135                       |

3) 100ml スクリュー栓付試料ビン

### 2.3.2 染色

1) ミニカラー染色機 (テクサム技研製)

2) 3ℓ ステンレスポット

### 2.3.3 測色

1) CCM COMSEK-III (日本化薬製)

### 2.3.4 引張り強さ

1) 引張り強さ試験機 TENSILON/UTM-III-200 (トーヨーボールドウィン製)

### 2.3.5 風合い

1) 風合い計測装置 KES-FB2 (カトーテック製)

## 2.4 試験方法

### 2.4.1 前処理 (洗濯機法)

非イオン界面活性剤 35g を含む 35 ℓ の水槽中に試験布を入れ、50℃ で 15 分間標準洗濯、脱水を 3 回くり返す → 50℃ で 15 分間水洗、脱水を 3 回くり返す → 自然乾燥する。

### 2.4.2 酵素処理

#### 1) 特性試験

セルラーゼ特性試験用の重量減少率測定は、恒温振とう培養装置を用いて、100ml 試料ビン中に 1g/ℓ の非イオン界面活性剤を含む酵素水溶液 50ml を採り、2.5cm × 2.5cm サイズに切った 5 種類の試験片を入れる。酵素濃度は 1 ~ 64ml/ℓ、浴比 1:200、各酵素の最適 pH、温度で 20 時間反応させる。なお、振とう回数の影響を調べるために、100 回/分及び 200 回/分と回数を変えて行った。

#### 2) 物性試験用試料の調製

物性試験用試料の調製は、2000ml の PET ボトル中に酵素濃度 2ml/ℓ、非イオン界面活性剤 1g/ℓ を含む水溶液 1000ml を採り、40cm × 40cm サイズにカットして、周囲をロックした試験片 6 種類を入れ、各酵素の最適 pH・温度、浴比 1:20、振とう回数 165 回/分の条件で、上記装置内で 6 時間処理した。

### 2.4.3 後処理

80℃ で 20 分間加熱処理して、酵素を失活させた後、水洗、脱水、自然乾燥した。

## 2.4.4 染色

### 1) 直接染料による染色 (35 分間の標準染色)

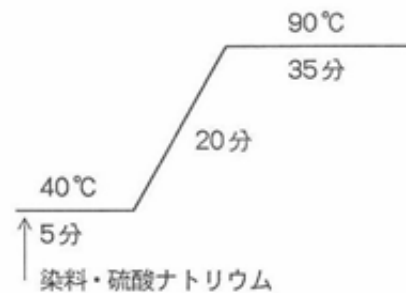
染料: Kayarus Supra Blue 4BL conc  
3% o.w.f.

助剤: 無水硫酸ナトリウム 90% o.w.f.

浴比: 1:90

後処理: フィックス剤 2g/ℓ、60℃ × 20 分

染色機: ミニカラー染色機



### 2) 直接染料による染色 (5 分間の短時間染色)

### 3) 反応染料による染色

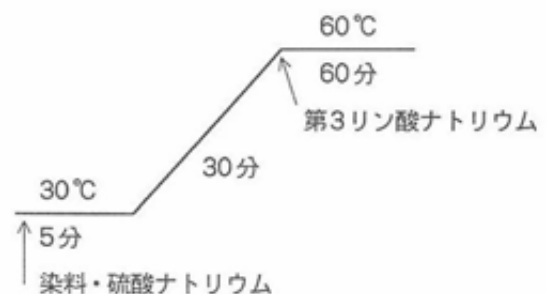
染料: Diamira Brilliant Blue B 3%  
o.w.f.

助剤: 無水硫酸ナトリウム 50g/ℓ、第 3 リン酸ナトリウム 9g/ℓ

浴比: 1:90

後処理: ソーピング剤 (マルチノール F26)  
1ml/ℓ、100℃ × 20 分

染色機: ミニカラー染色機



## 2.5 物性試験

### 2.5.1 引張り強さ測定法: A 法 (ストリップ法)

### 2.5.2 吸水性測定法: B 法 (バイレック法)

2.5.3 染料吸収性測定法: Kayarus Supra Red BWS 0.01% 水溶液で、吸水性測定法に準じて行う。

### 2.5.4 風合い測定法: KES-FB2 曲げ特性法

### 2.5.5 染色性評価法: 染着濃度 K/S 法

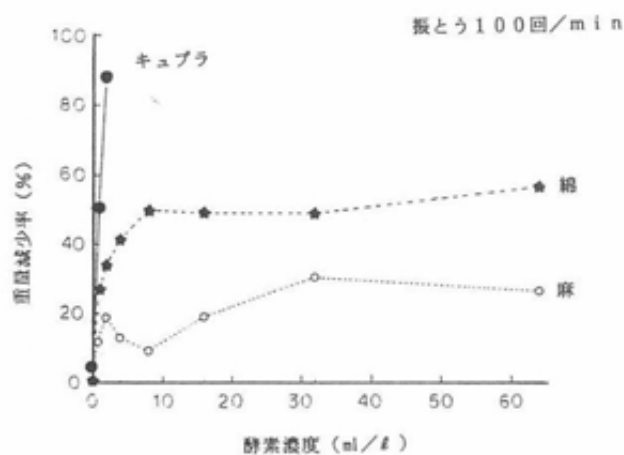


図1 セルラーゼ (A) 濃度と重量減少率  
(pH5.0、温度55℃、浴比1:200、処理時間20H)

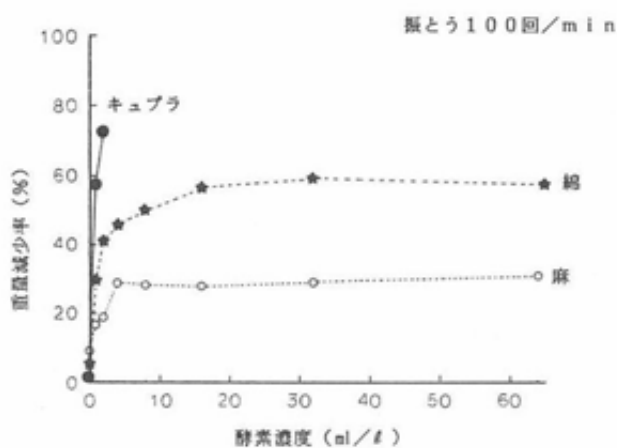


図3 セルラーゼ (C) 濃度と重量減少率  
(pH5.0、温度55℃、浴比1:200、処理時間20H)

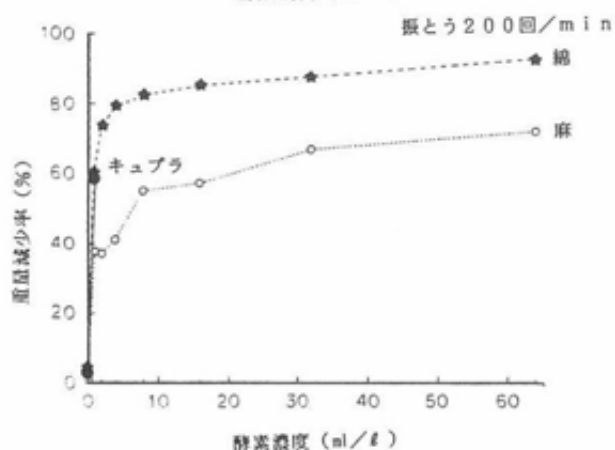


図2 セルラーゼ (B) 濃度と重量減少率  
(pH5.0、温度55℃、浴比1:200、処理時間20H)

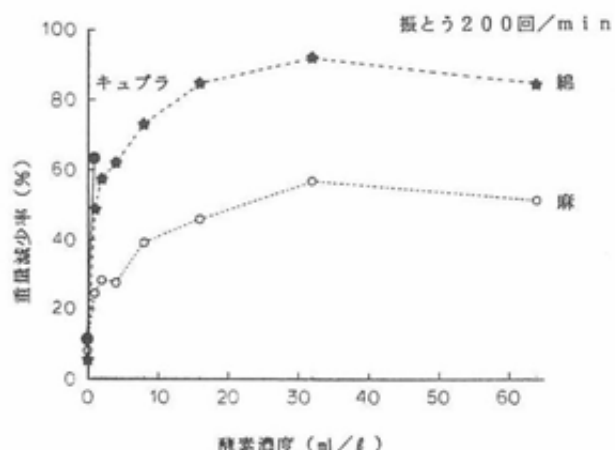
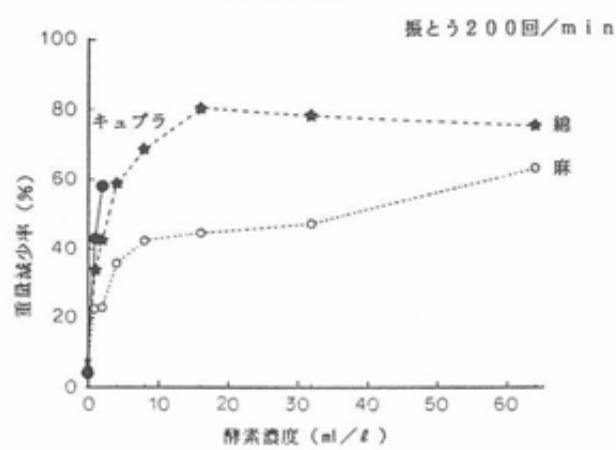
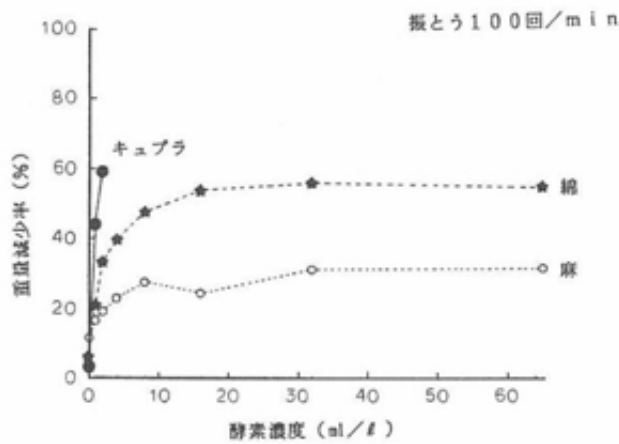
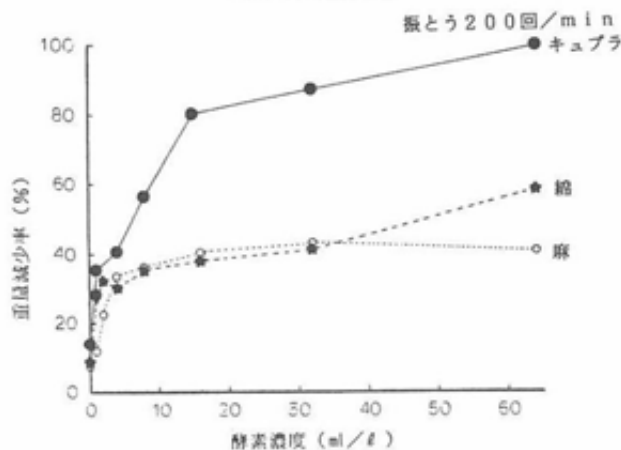
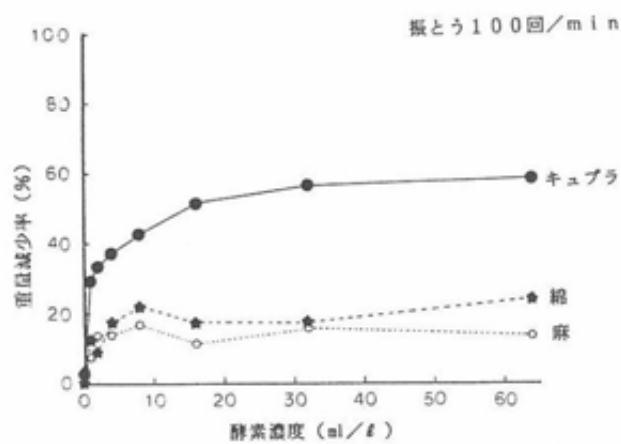


図4 セルラーゼ (D) 濃度と重量減少率  
(pH6.0、温度55℃、浴比1:200、処理時間20H)



## 3. 結果及び考察

## 3.1 セルラーゼの特性試験

セルラーゼの活性度の測定方法には、通常、ろ紙崩壊法、CMC 分解法などが用いられる。

しかし、基質がセルロース系の織物であることを考えて、ここでは織物の分解量を求め、重量減少率 (%) = (処理前の絶乾試料重量 - 処理後の絶乾試料重量) / 処理前の絶乾試料重量 × 100 (%) で表わした。

## 3.1.1 振とう回数

図1~5で各種セルラーゼの処理濃度と重量減少率について示した。

セルラーゼEは4g/lに重量減少率の極大値を示すことで、他のA~Dの酵素とは異なった傾向を示した。しかし、綿に注目すると振とう回数が2倍になれば、重量減少率が、1.3~1.8倍の範囲で、いずれの酵素でも増加した。

反応速度を上げるためには、酵素を基質に効率よく作用させることが大切で、酵素分子が基質に十分接近・吸着して基質分子と絡み合う必要がある。この意味では振とうや攪拌など、機械的な作用が有効であることがわかった。

## 3.1.2 繊維

5種類の試験片を処理したが、テンセルとレーヨンは組織がバラバラになり、織物の形態を留めなくなったため、キュブラ、綿、麻について、処理濃度と重量減少率の関係を図1~5に示す。

いずれのセルラーゼ処理の場合も、重量減少率が大きかったのはキュブラで、次に綿、麻の順である。

特に、キュブラの重量減少率が極めて大きい。各種繊維に対する反応の程度にも差違が認められた。この差が大きい場合には、セルロース系繊維として、一浴で処理することが困難となる恐れがある。しかし、セルラーゼBによる処理では、綿と麻がほとんど同様の傾向を示し、混用織物の処理に適することがわかった。

## 3.1.3 濃度

セルラーゼの価格が安くなったとはいえ、他の助剤等に比べるとまだ高価である。そのため、加

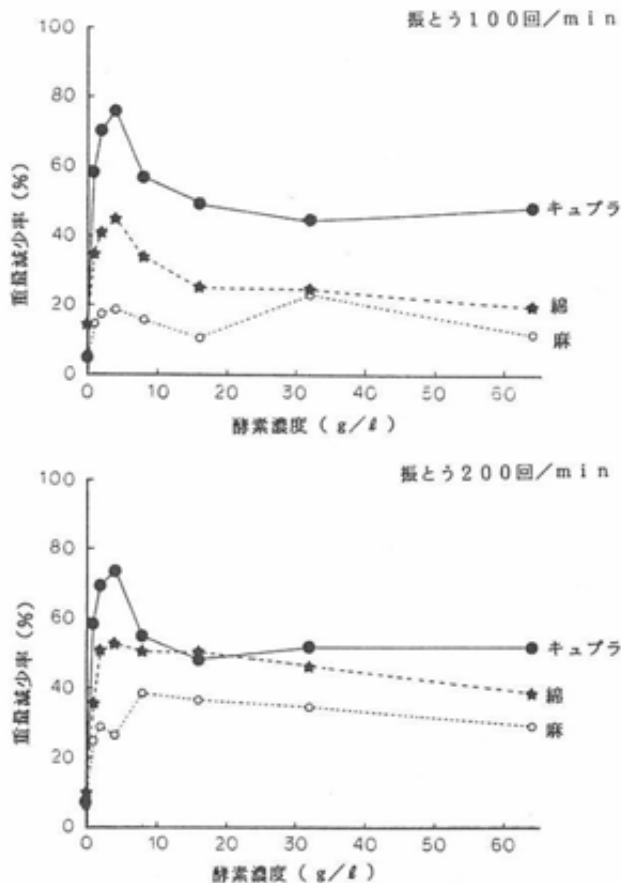


図5 セルラーゼ (E) 濃度と重量減少率  
(pH4.5、温度50℃、浴比1:200、処理時間20H)

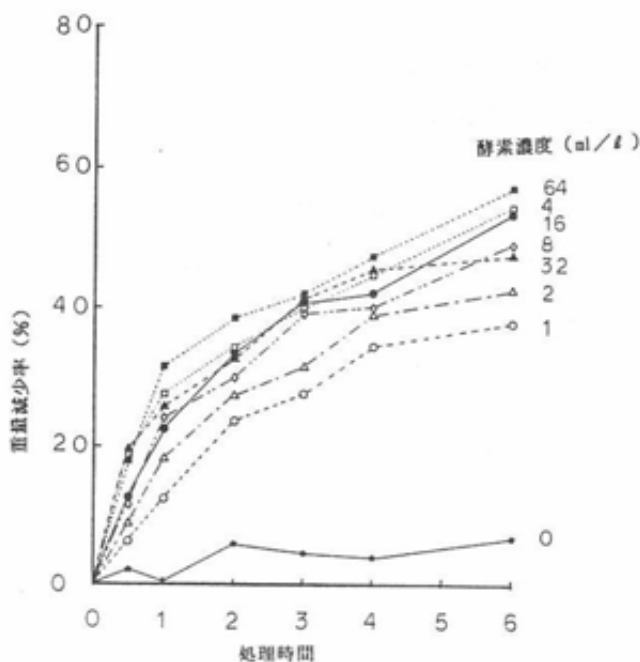


図6 セルラーゼ (A) による処理時間とキュブラの重量減少率  
(pH5.0、温度55℃、浴比1:200、振とう200回/min)

工する場合には、できる限り低い濃度で、その効果を期待したいものである。図6に、スムーズに処理されるキュブラに対し、5種類の酵素中で最も活性の高い、セルラーゼAを作用させた時の濃度と重量減少率の関係を示した。

酵素濃度1ml/lで処理しても、64ml/lで処理した場合の40~65%の減量を得られることから、30分程度の短時間で処理をしなければならないときは別として、通常の処理では1ml/l~4ml/l程度の濃度で十分に処理の効果が期待できることがわかった。

### 3.1.4 時 間

図6は濃度を変えたセルラーゼAによる処理時間とキュブラの重量減少率の関係を示したものである。

0.5~6時間までの変化をみると、0.5時間処理では、濃度1ml/lの重量減少率は、64ml/lで処理した場合の28%程度である。

しかし、2時間ではこの値が60%になり、さらに6時間処理することで65%に達する。

このように酵素処理の時間を長くすることで、酵素濃度の影響をカバーできる。

実用的には、酵素濃度1ml/l~4ml/lで、2時間程度の処理をすれば効果が得られる。

## 3.2 前処理

基質（セルロース系繊維）に対するセルラーゼの作用機構を考えると、基質に含まれる油脂分やカチオン界面活性剤等、触媒毒の原因となる物質を取り除いてやることで、酵素を基質に効率よく均一に作用させることができる<sup>1)</sup>。

図7~12にセルラーゼ処理による各種繊維の物性変化を示した。

これによれば、レーヨンとキュブラの重量減少率には前処理の効果は現われなかった。しかし、テンセル、綿（30、80番手）では、前処理の効果が認められた。特に、綿でこの傾向が顕著であり、均一な酵素処理加工を行うには、洗浄等による十分な前処理が効果的であることがわかった。

## 3.3 物性試験

### 3.3.1 重量減少率

セルラーゼの特性試験結果より選択したセルラーゼA、B及びDによる処理と重量減少率の関係を図7~12に示した。

綿はセルラーゼAにより、前処理をしない状態で数%程度の重量減少が認められた。更に、前処理を行った試料では、12%と重量減少率を増加させることができた。

しかし、テンセルとレーヨンは一般的に綿よりも非晶領域が多いのにも拘らず、重量減少率が低かった。一方、キュブラは25%程度の重量減少率が認められた、減量の程度は、その繊維構造、つまり結晶の形成とフィブリルの生成状態によって、実に多様であることがわかる。

これらの現象については、川野らによって興味深い報告がなされている<sup>2)</sup>。これによると、ビスコースレーヨンは、スキン・コア層に分かれ、内層は大きく分解されるが、表面層は分解されにくい。キュブラは、内層が最も分解されやすく、次いで、表面層が分解され、中間層が分解されにくいといわれている。

比較的スムーズに分解されるキュブラは、酵素濃度2ml/lのセルラーゼAで、20時間処理すれば完全に溶解することがわかった。

### 3.3.2 吸水性

セルラーゼ処理によって吸水性がどのように変化するか、バイレック法により吸水速度として求めた。その結果を図7~12に示した。

吸水性は、セルラーゼ処理によって高められる。しかし、テンセル、レーヨン、キュブラ、麻の変化は少ない。この点、綿（30、80番手）は、酵素処理によって吸水性が向上することがわかった。

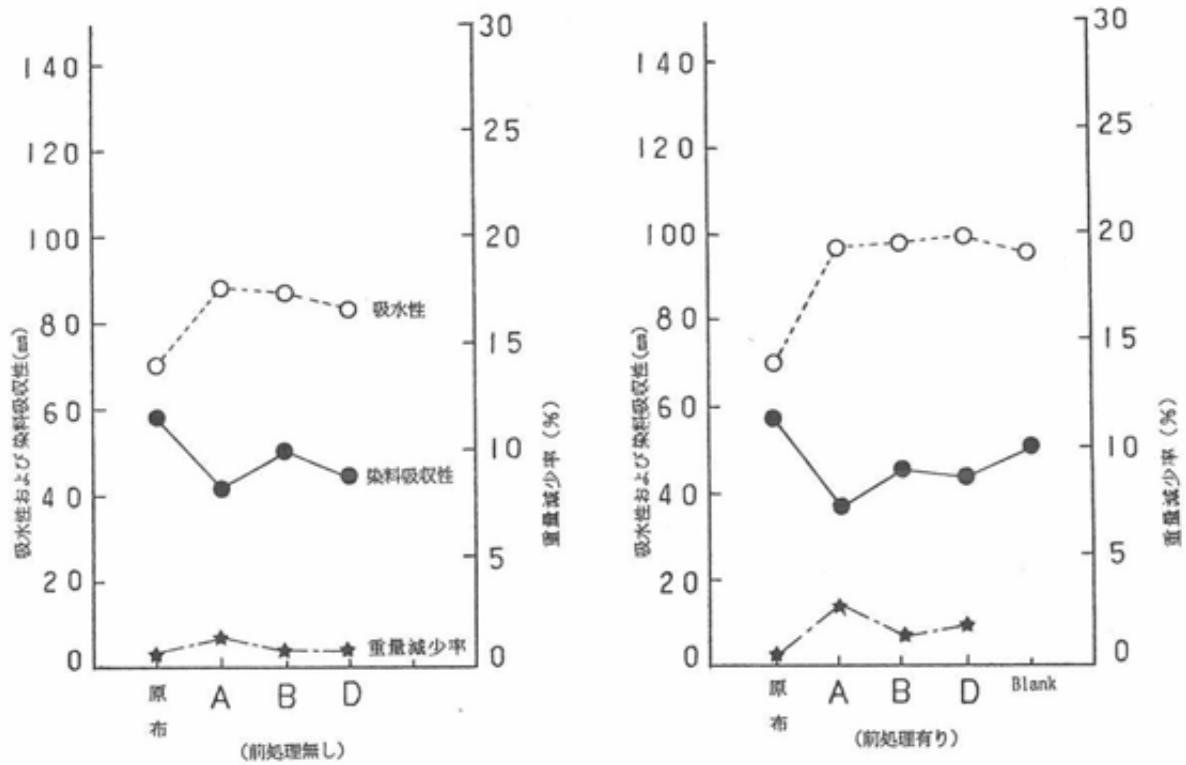


図7 セルラーゼ処理によるテンセルの物性変化  
(pH5.0 A・B、6.0 D、濃度2.0g/ℓ、温度55℃、浴比1:20、処理時間6H)

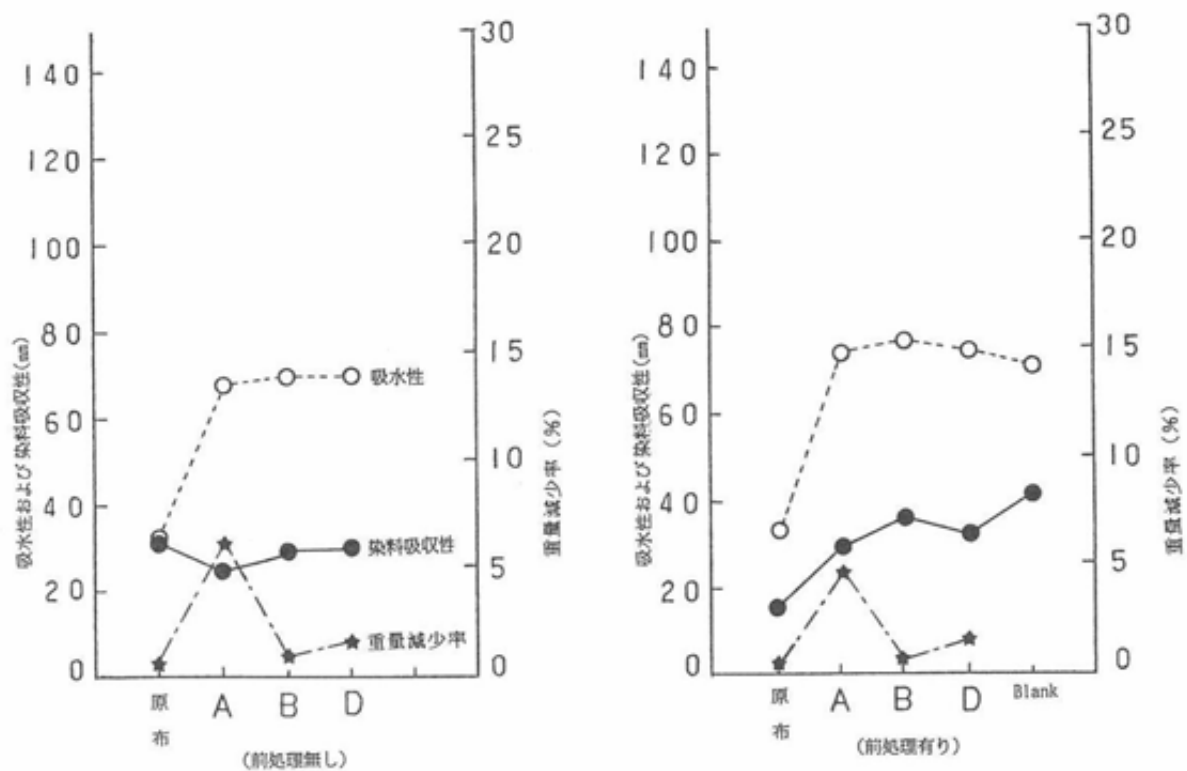


図8 セルラーゼ処理によるレーヨンの物性変化  
(pH5.0 A・B、6.0 D、濃度2.0g/ℓ、温度55℃、浴比1:20、処理時間6H)

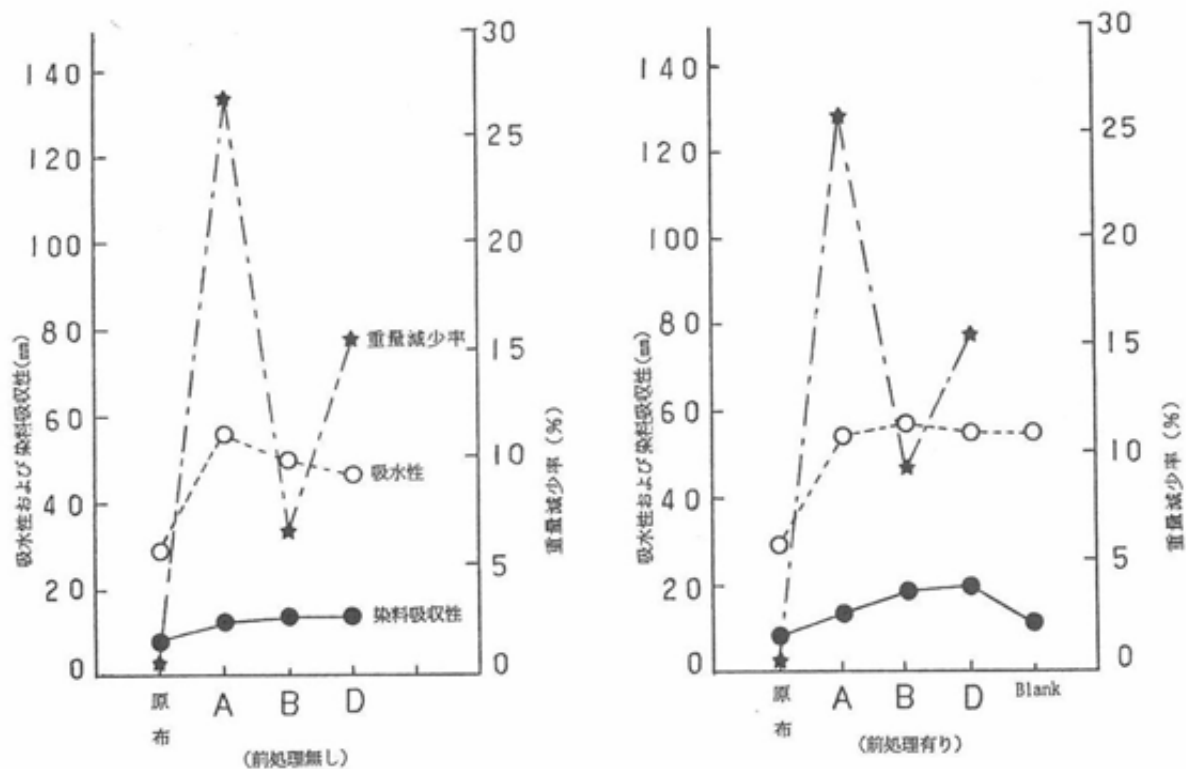


図9 セルラーゼ処理によるキュプラの物性変化  
(pH5.0 A・B、6.0 D、濃度2.0g/ℓ、温度55℃、浴比1:20、処理時間6H)

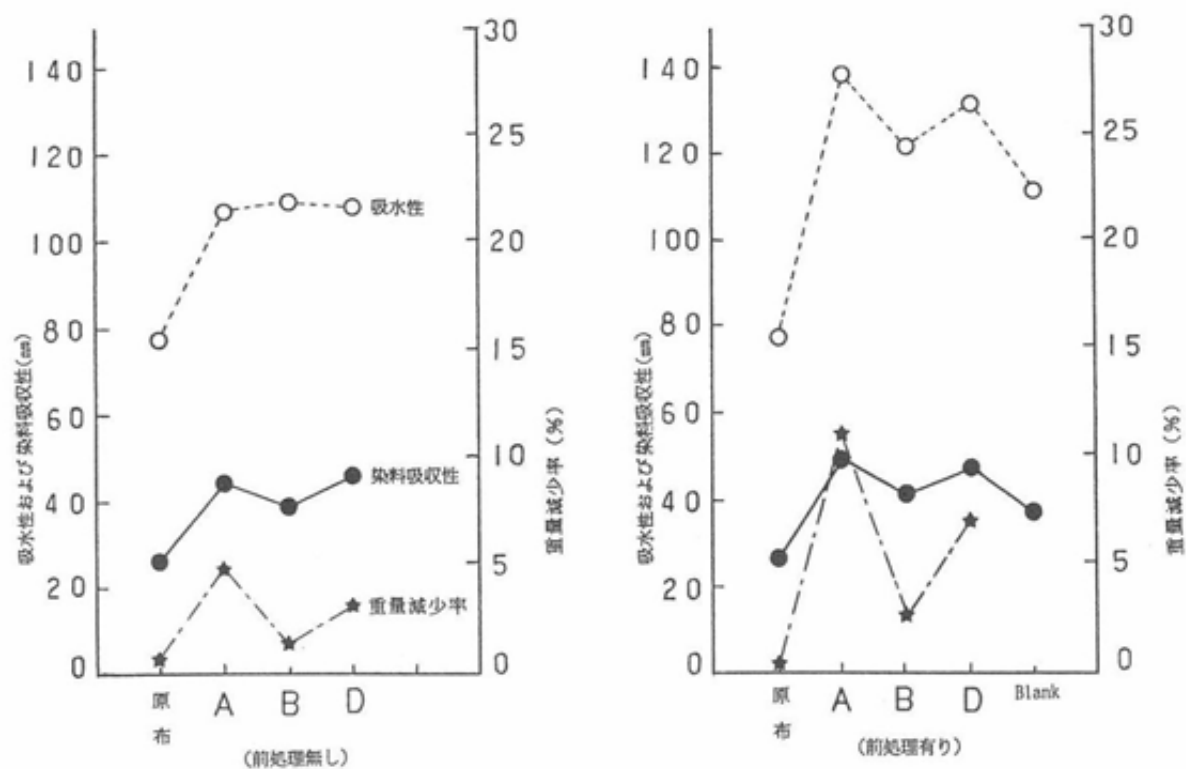


図10 セルラーゼ処理による綿(添付白布30番手)の物性変化  
(pH5.0 A・B、6.0 D、濃度2.0g/ℓ、温度55℃、浴比1:20、処理時間6H)

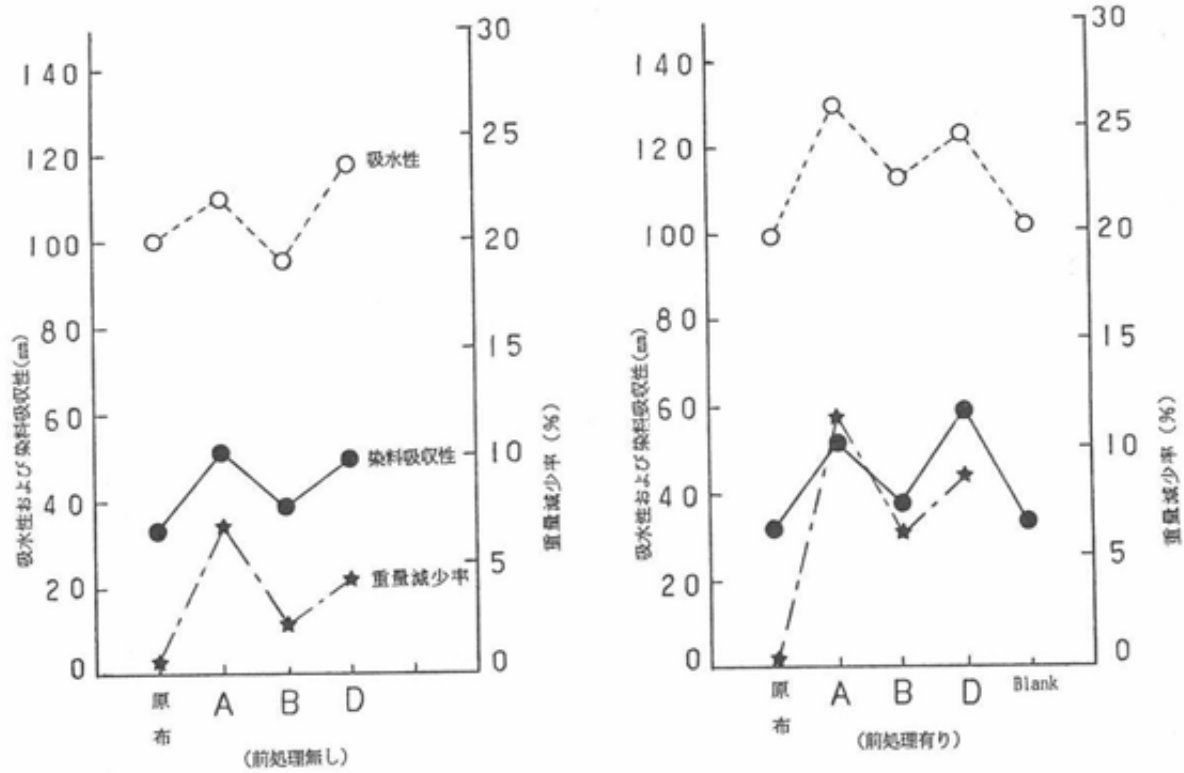


図11 セルラーゼ処理による綿(80番手)の物性変化  
(pH5.0 A・B、6.0 D、濃度2.0g/l、温度55℃、浴比1:20、処理時間6H)

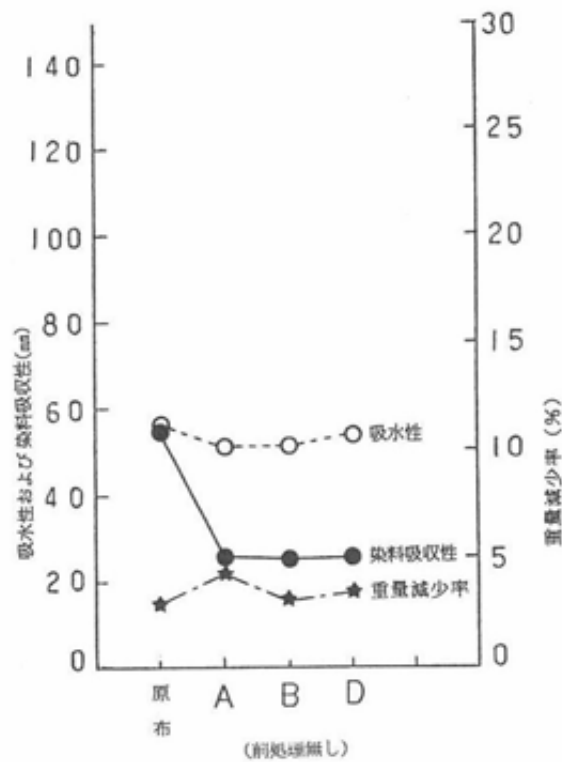


図12 セルラーゼ処理による麻の物性変化

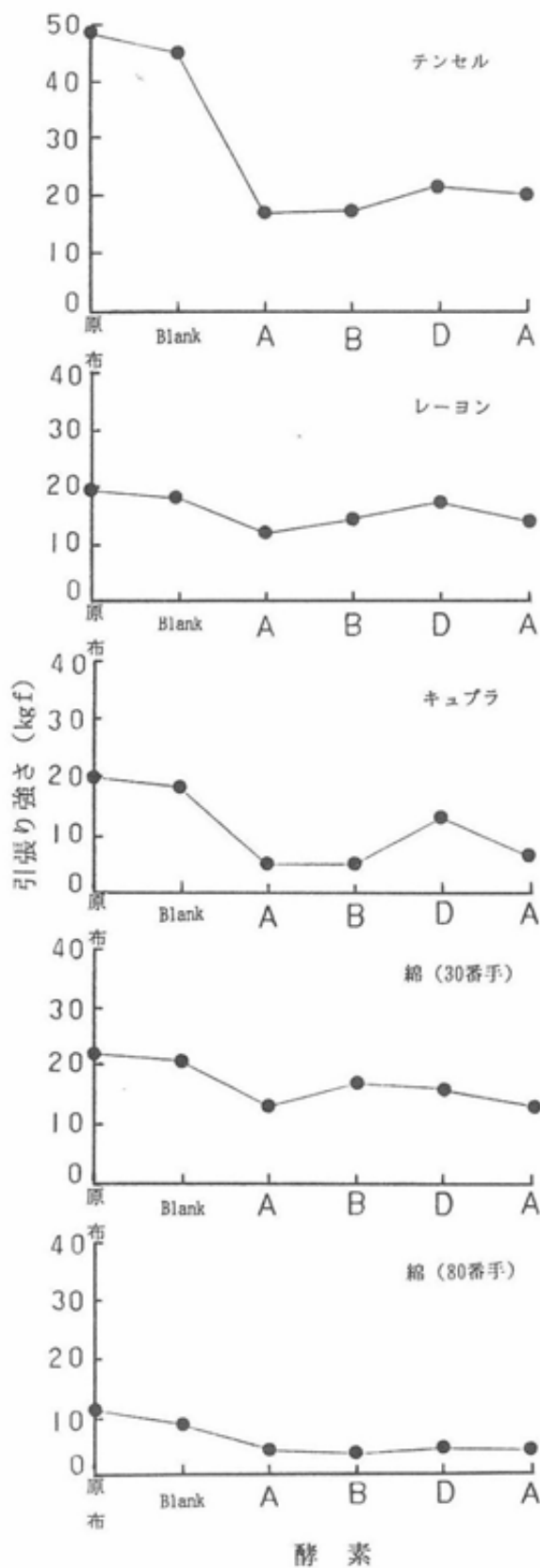


図13 酵素処理布の引張り強さ (たて)

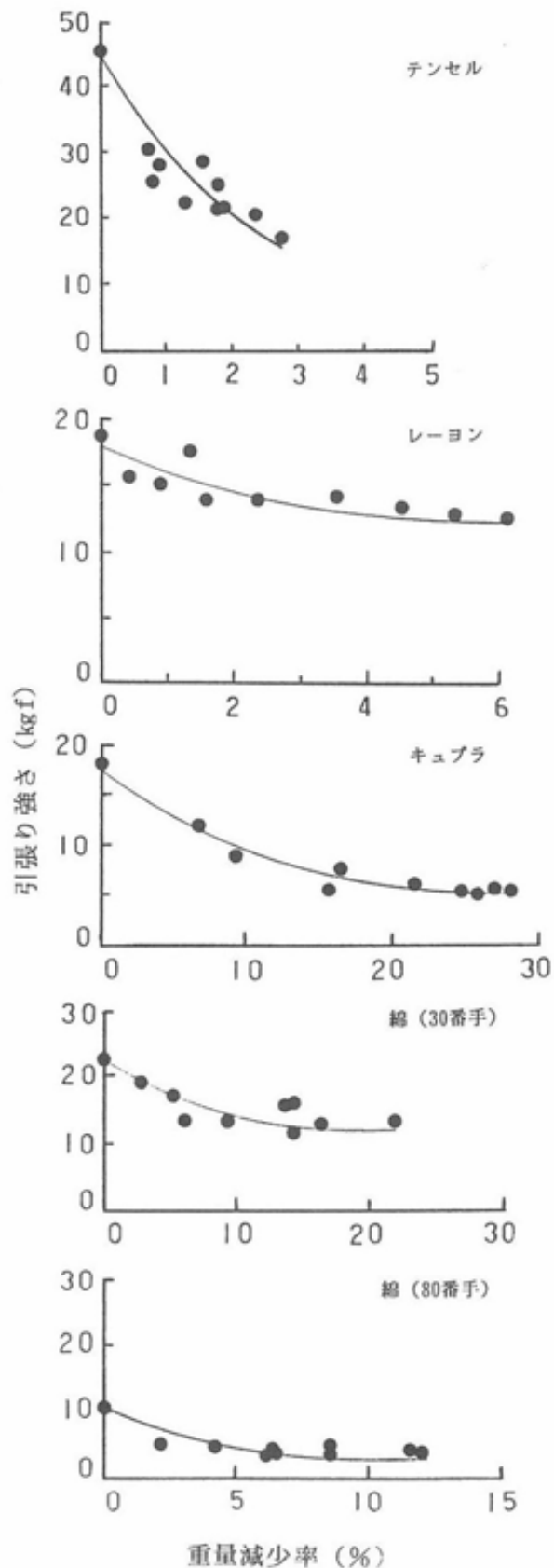


図14 重量減少率と引張り強さ (たて)

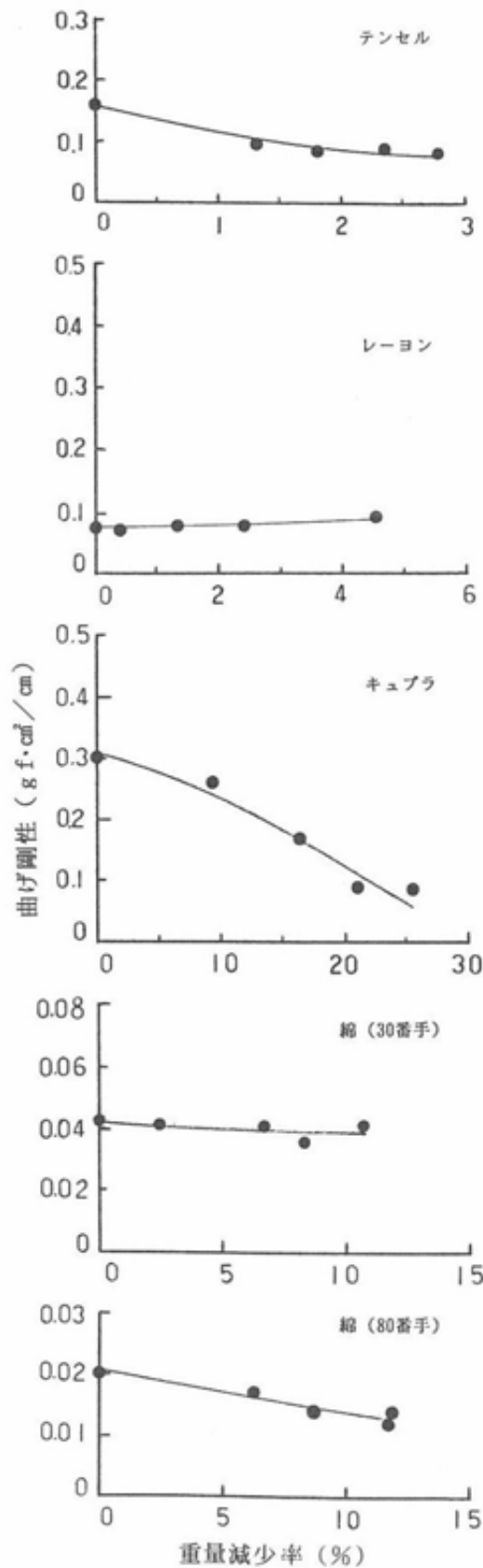


図15 重量減少率と曲げ剛性 (たて)

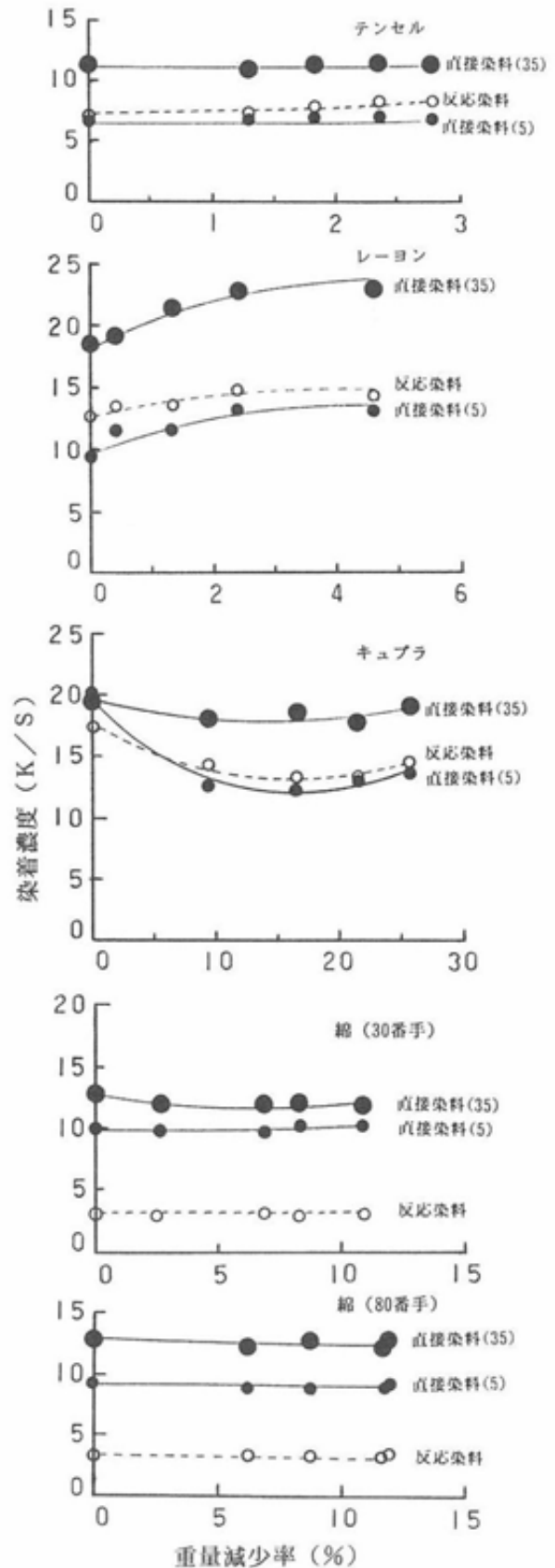


図16 重量減少率と染色濃度

### 3.3.3 染料吸収性

セルラーゼ処理によって直接染料の吸収性がどのように変化するか、バイレックス法に準拠して求めた。その結果を図7～12に示す。

綿は吸水性と同様の傾向を示したが、麻のように酵素処理によって染料吸収性が低下するもの、また、繊維によって上下するものなど様々である。こうした変化は、酵素処理による繊維構造の変化と染料の吸脱着という観点から検討すれば、興味深いものと考えられる。

### 3.3.4 引張り強さ

セルラーゼによるセルロース系繊維の減量加工では、セルロースを分解して、グルコースにすることが目的ではなく、あくまでも風合いの向上である。しかし、綿を分解する以上、強度の低下を伴うことは避けられない。

図13に各酵素による処理布の引張り強さ（たて）を示した。これによると、酵素処理の結果、テンセル、キュブラ、綿（80番手）では、原布の強度の1/3程度と著しい低下をみた。一方、レーヨン、綿（30番手）では、2/3程度の残存強度が認められた。

一定の引張り強さを維持するためには、どの程度の重量減少率に留めなければならないかという目安として、図14に重量減少率と引張り強さ（たて）の関係を示した。

これによると、原布（未処理）の物性値にもよるが、残存強度を50～60%程度、保持するためには、重量減少率をテンセルは2%、レーヨンは数%、キュブラは10%、綿（30番手）は10数%、綿（80番手）は5%にコントロールする必要があることがわかった。

### 3.3.5 風合い（曲げ剛性）

セルラーゼ処理した織物は表面がクリアになり、柔らかな感触が得られた。これを数値化するため、風合い計測装置を用い曲げ剛性を測定した。その結果を、重量減少率と曲げ剛性の関係として、図15に示した。

布の曲げ変形特性は「手触り」「風合い」「こし」などと密接に関係する重要な特性である。

酵素処理することによって、レーヨンを除く他の繊維は曲げ剛性が小さくなって、柔らかな風合いが得られていることがわかる。とくにキュブラは、重量減少率の増加に伴い、曲げ剛性が急激に低下した。しかし、綿は、もともと柔らかな素材であり、酵素処理によって柔らかくなるものの、キュブラのような大きな変化はみられなかった。

### 3.3.6 染色性

セルラーゼ処理した織物を、直接染料と反応染料で染色し、カラーコンピュータで測色した。反射率の数値から染着濃度（K/S）を求め、重量減少率との関係を図16に示した。

直接染料も反応染料も同様の傾向を示す。

綿のセルラーゼ処理布を反応染料で染色したところ、染色性が低下した<sup>3)</sup>。といった報告があるが、綿では染色性の低下が認められた。しかし、レーヨンでは酵素処理によって、逆に、染色性が向上する。このことは、染色時間を1/7の5分に短縮しても、染着濃度が半分近く低下するものの、全く、この傾向は変わらなかった。

キュブラの場合、重量減少率が10～15%まで染色性が低下し、15%以後は、また、向上するといった特異な現象がみられた。恐らく、30%を越すあたりでは、処理前の染着濃度まで回復するものと考えられる。さらに、染色時間を5分間に短くしたところ、一段とこの傾向が強く現われた。このことから、酵素処理に伴う重量減少は、直接染料や反応染料の初期染着性に与える影響を無視できないことがわかる。

この現象は、はじめにセルラーゼが高次構造の緩む無定形領域のセルロース分子に接近し、吸着しやすいため、この部分に優先的に作用し、その後、更にセルロース内部へと浸透して加水分解することにより、水の浸透できる領域は減少したり、新規に生成したりするためと考えられている<sup>4)</sup>。

一方、染色したセルロール系繊維のセルラーゼ処理では、染料の種類・濃度により効果は異なるものの、一般的には減量しにくくなる<sup>5)</sup>。といわれており、酵素の作用する領域と染料が染着する

領域とが密接に関係していることがわかる。

#### 4. ま と め

セルロース系織物のセルラーゼ処理について検討した結果、次のことがわかった。

- 1) セルロース系繊維といっても、酵素によっては織物に対する反応性が大きく異なることから、綿と麻との混用品の処理では、双方に同程度の活性を示す酵素を選ぶ必要がある。
- 2) 酵素反応の速度を高めるには、振とうや攪拌といった機械的な作用を強くすることが有効である。
- 3) 経済的な酵素処理の条件は、濃度 1~4 ml/l、浴比 1:20、振とう回数 165 回/分、処理時間 2 時間程度である。
- 4) 均一な酵素処理加工を行うためには、洗浄等による前処理が有効である。
- 5) 酵素処理により、綿の吸水性が向上した。
- 6) 染料吸収性は、綿で吸水性と同様の傾向を示した。
- 7) セルラーゼ処理により、織物の強度低下は避けられないが、原布の 60% 程度の強度を保持

するために、重量減少率をテンセルは 2%、レーヨンは数%、キュブラは 10%、綿 (30 番手) は 10 数%、綿 (80 番手) は 5% 程度にコントロールする必要がある。

- 8) セルラーゼ処理により、織物の風合いは向上するが、キュブラの場合には、その効果が大きかった。
- 9) セルラーゼ処理布を直接染料と反応染料で染色したところ、綿で染色性の低下が認められた。レーヨンは逆に染色性が向上した。とくに、キュブラは 10 数%の減量までは染色性が低下するが、それ以後は染色性が向上に転じるといった、特異な現象が認められた。

#### 文 献

1. 鐘紡㈱, 公開特許公報, 特開平 8-325955
2. 川野, 繊維学会誌, 51, (1), 78 (1995)
3. 山岸, 静岡県浜松繊維工業試験所研究報告 第 24 号 (1985)
4. 宋, 堀, 染色, 13, No. 3, 105 (1995)
5. 谷田, 染色工業, 37, No. 3