

羊毛を中心とするたんぱく質系繊維の低環境負荷染色技術

廣瀬繁樹*¹、山田圭二*¹、山本周治*¹

Low Negative Environmental Impact Dyeing Technology of the Wool Fiber

Shigeki HIROSE*¹, Keiji YAMADA*¹ and Syuji YAMAMOTO*¹

Owari Textile Research Center, AITEC*¹

ラッカーゼによる酵素処理を行った天然染料により羊毛を染色する環境にやさしい新規な染色技術について検討した。その結果、天然染料による羊毛染色において、天然染料と酵素とを作用させることにより、多くの染料の色彩を変えることが出来ることが分かった。特に、ゴバイシ染料などは濃色に染まった。染色堅ろう度については、酵素処理により特定の染料で摩擦堅ろう度もしくは耐光堅ろう度を向上させることが出来た。

1. はじめに

昨今、温暖化ガス削減による地球温暖化防止など環境にやさしい取り組みが各方面で進んでおり、製造業においても、環境にやさしい製品づくりが求められている。繊維産業においては、とくに染色整理・繊維加工において、多くのエネルギー、水、さらには化学薬品を消費しており、低環境負荷の環境にやさしい染色技術についての取り組みが求められている。

当センターでは、ベンゼン環を切断すると考えられる酵素ラッカーゼを用いてポリエステル繊維を処理し、ポリエステル繊維の改質を試みてきた。この際に、ポリエステル繊維／羊毛にラッカーゼを作用させると羊毛が色付くという現象がみられた。

そこで、この現象に着目し、天然染料や酵素のような天然物を用いて羊毛などのたんぱく質系繊維を染色する環境にやさしい新規な染色技術について検討した。

具体的には、ラッカーゼを天然染料に作用させる酵素処理を行い、この酵素処理した天然染料により羊毛を染色することを試みた。

2. 実験方法

2.1 試料および酵素剤

実験用羊毛布帛には、市販されているウールサージ（たて 48/2、よこ 48/2、密度たて 76.5 本/インチ、よこ 69.0 本/インチ、目付 280g/m²）を用いた。

酵素剤には、ラッカーゼダイワ（大和化成株式会社製）を用いた。至適 pH は 4~4.5、至適温度は 60℃である。

2.2 染色

天然染料には市販の液体植物染料を用いた。インド茜、ウコン、エンジュ、カテキュー、キハダ、クチナシ、ク

ルミ、コガネバナ、ゴバイシ、ザクロ、スオウ、ダイオウ、タンガラ、チョウジ、ビンロウジ、ミロバラン、ヤマモモ、ログウッドの 18 種類の染料を使用した。染色機はカラーペット（日本染色機械）を使用した。染液には酢酸緩衝液（pH4.3）を用いた。

2.3 媒染方法

媒染剤には、市販されている高濃度液体媒染剤（鉄、アルミ）を使用した。

染色後、カラーペットを使用し、媒染剤 10%o.w.f.、浴比 1 : 30、95℃で 30 分間媒染を行った。その後、水洗を行った。

2.4 染色性の評価

各染色布をミノルタ CM3600d 分光測色計により、L* および a*、b*、色差（ ΔE_{ab} ）を測定し、染色性を評価した。

2.5 染色堅ろう度試験

染色後の試験布について染色堅ろう度を以下の方法で評価した。

- ・摩擦堅ろう度試験 JIS L0849 摩擦試験機 II 型
- ・耐光堅ろう度試験 JIS L0842 紫外線カーボンアーク灯光（第 3 露光法）

3. 実験結果及び考察

3.1 酵素処理条件の検討

ゴバイシおよびスオウ染料を用い、酵素処理の順序、酵素処理における酵素濃度、処理温度、処理時間の違いによる影響について染色性から評価した。

酵素処理は、酢酸緩衝液に染料を加えた染液に酵素を添加し、所定の温度、時間を保持して行った。酵素処理の基本条件として、酵素濃度 0.1g/l、酵素処理温度 40℃、

*¹尾張繊維技術センター 加工技術室（現機能加工室）

酵素処理時間 10 分とした。

染色に関しては、染料濃度 20%o.w.f.、浴比 1 : 60、95℃×30 分とした。試料を投入してから、10 分保持した後、95℃まで 30 分で昇温した。染色後、水洗を行った。

3.1.1 染色前後における酵素処理の検討

酵素処理を染色前もしくは染色後に行ったときにどう異なるのかを検討するため、あらかじめ染料と酵素を作用させた染液に試料を投入して染色する方法と染色後に別浴（酢酸緩衝液 pH4.3）にて染色布に酵素を作用させる方法を試みた。酵素処理時間は 30 分とした。ゴバイシ染料を用いて染色した試験布の染色性を評価した結果を図 1 に示す。酵素処理を染色前に行ったときは色彩が変化 (b^* 値が増加) して酵素処理の効果がみられるが、染色後に行ったときは大きな効果はみられなかった。スオウ染料を用いた場合でも同様に染色後に行ったときは効果がほとんどみられなかった。

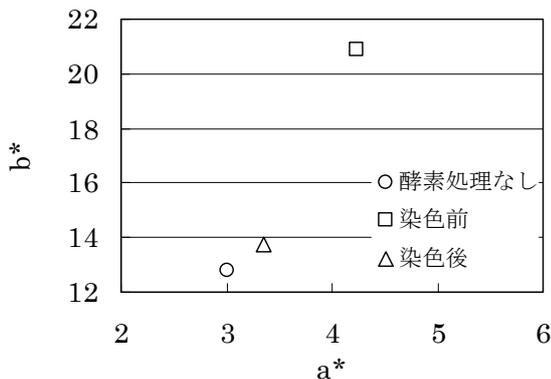


図 1 酵素処理の順序とその効果 (ゴバイシ)

3.1.2 酵素濃度の検討

酵素濃度の違いによる影響について、ゴバイシ染料を用いて検討した結果を図 2 に示す。酵素濃度は、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0g/l の 5 条件について行った。酵素濃度が高くなるにしたがって、 a^* 値は増加することがわかった。図 3 はスオウ染料を用いて検討した結果である。スオウ染料を用いた場合では、酵素濃度とともに a^* 値は

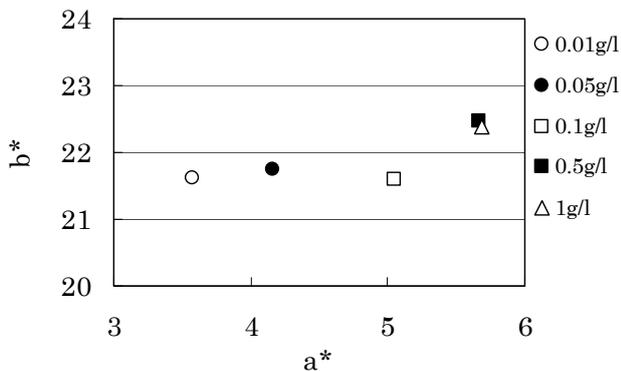


図 2 酵素濃度による色彩の変化 (ゴバイシ)

減少し、 b^* 値は増加した。

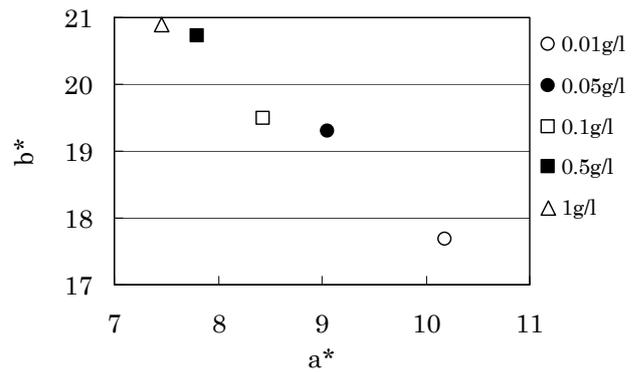


図 3 酵素濃度による色彩の変化 (スオウ)

3.1.3 酵素処理時間の検討

酵素処理時間の違いが染色性へ及ぼす影響について検討した結果を図 4 に示す。酵素処理時間については、10、20、30、60、120 分の 5 条件について検討した。酵素処理時間による色彩への影響はあまりみられなかった。スオウ染料を用いた場合でも同様に色彩への影響はみられなかった。

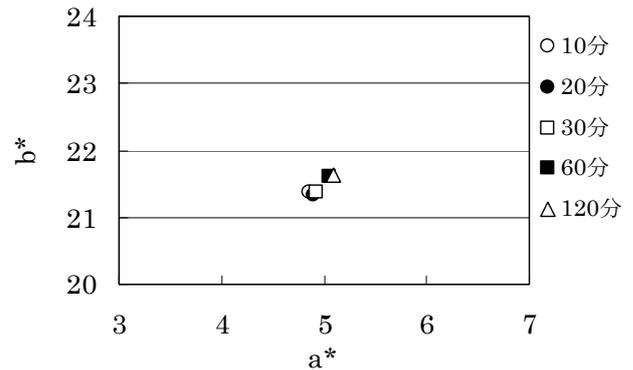


図 4 酵素処理時間の影響 (ゴバイシ)

3.1.4 酵素処理温度の検討

酵素処理温度の影響について、ゴバイシ染料を用いて検討した結果を示す (図 5)。温度は 40℃、50℃、60℃ の 3 条件で行った。酵素処理温度を変えても色彩の変化に明確な傾向はみられなかった。スオウ染料を用いた場

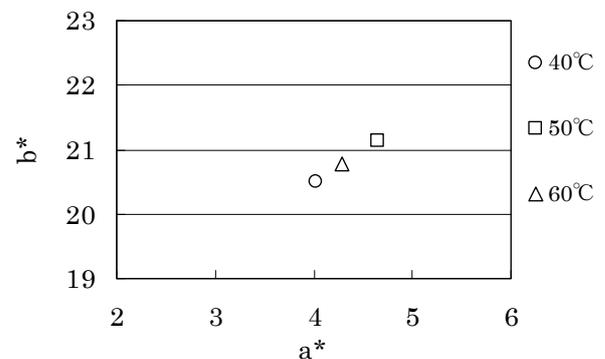


図 5 酵素処理温度の影響 (ゴバイシ)

合でも同様であった。

3.2 各種染料の酵素処理による染色性への影響の検討

各種液体植物染料で染色した場合の酵素処理による染色性への影響について評価した。

酵素処理した染色布と酵素処理しなかった染色布との差 ΔL^* および Δa^* 、 Δb^* 、 ΔEab を表1に示す。

酵素処理条件は、酵素濃度 0.1g/l、処理温度 40℃、酵素処理時間 20 分である。

染色は、酵素処理後、試料を投入し、40℃で 10 分間保持した後、95℃まで昇温し、30 分間保持した後、水洗を行った。その後、媒染を行い、媒染を行わないものと比較した。染料濃度は 20%o.w.f.、浴比 1:30 である。

媒染をしなかった染色布の染色性については、 ΔEab が 10 以上となった染料が 7 種類、 ΔEab が 5 以上となった染料が 9 種類あり、酵素処理により約半数の染料で色彩が大きく変化した。鉄媒染をした染色布の場合、 ΔEab が 5 以上となった染料が 9 種類あり、その内 10 以上となった染料が 2 種類あった。アルミ媒染をした染色布の場合、 ΔEab が 5 以上となった染料が 10 種類あり、その内 10 以上となった染料が 8 種類あった。ゴバイシ染料などは ΔL^* が大きくマイナスとなっているが、酵素処理した染色布は実際に非常に濃色に染まっていた。

3.3 染色布の堅ろう度

鉄媒染した染色布と媒染しなかった染色布の染色堅ろう度試験を行った。耐光堅ろう度試験結果は表2に、摩擦堅ろう度試験（乾）および（湿）を表3、表4に示す。

色彩が変化しているので単純には評価できないが、耐光堅ろう度については、媒染しなかった染色布が 9 種類、

媒染した染色布は 7 種類、酵素処理による向上がみられた。摩擦堅ろう度（乾）については、媒染しなかったものはほとんど向上せず、媒染したものは 5 種類向上した。しかしながら、低下したもののほうが多かった。

摩擦堅ろう度（湿）については、媒染しなかったものはほとんど向上せず、鉄媒染したものは 5 種類の向上がみられた。しかしながら、一級以上低下したものもみられた。

表2 耐光堅ろう度

染料	媒染なし		鉄媒染	
	酵素処理なし	酵素処理あり	酵素処理なし	酵素処理あり
インド茜	3	3	3	3
ウコン	2以下	2以下	2以下	2以下
エンジュ	2	3	2	2
カテキュー	2以下	2	2	3
キハダ	2	2	2	2
クチナシ	2	2	2以下	2
クルミ	3以上	3以上	3	3
コガネバナ	3	3	2	2
ゴバイシ	2以下	2以下	2以下	3
ザクロ	2以下	2	2	3
スオウ	2	3	2	3
ダイオウ	2以下	2	3	2
タンガラ	2	2	3	3
チョウジ	2以下	2	3	3
ビンロウジ	2	3	2以下	2以下
ミロバラシ	2	3	2	3
ヤマモモ	2以下	2	2以下	2以下
ログウッド	2	2	2	3以上

表1 各種染料の酵素処理による染色性への影響

天然染料	媒染なし				鉄媒染				アルミ媒染			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔEab	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔEab	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔEab
インド茜	6.47	-8.46	7.44	12.99	5.36	1.10	6.56	8.54	3.30	-10.02	3.74	11.19
ウコン	1.62	-2.79	-15.51	15.85	5.21	-1.59	-6.48	8.46	-1.02	-0.10	-18.51	18.54
エンジュ	-0.39	4.05	-6.29	7.49	4.23	1.52	0.98	4.60	-0.36	3.91	-8.14	9.04
カテキュー	-10.03	3.08	1.16	10.56	-5.19	0.28	0.61	5.23	-9.02	2.66	-1.35	9.50
キハダ	-1.05	0.34	0.05	1.11	0.58	0.24	0.63	0.89	-1.16	0.44	0.04	1.24
クルミ	2.90	0.17	0.29	2.92	3.97	0.79	2.10	4.56	3.52	0.46	0.22	3.55
クチナシ	1.45	-1.84	-22.58	22.70	2.72	1.52	-7.42	8.05	1.02	-0.29	-17.18	17.21
コガネバナ	-12.52	6.87	1.40	14.35	2.76	2.86	9.69	10.47	-10.63	0.63	-2.07	10.85
ゴバイシ	-15.66	0.60	10.98	19.13	-8.25	-2.29	3.64	9.30	-15.88	1.89	11.82	19.88
ザクロ	-1.59	0.98	-0.07	1.87	-0.91	0.19	-1.12	1.46	-1.06	0.69	0.01	1.27
スオウ	1.65	-3.80	1.09	4.28	8.32	-2.63	8.53	12.21	7.78	-10.74	9.61	16.37
タンガラ	-1.24	1.54	2.16	2.93	3.70	0.05	2.29	4.35	0.85	1.27	2.84	3.23
ダイオウ	-0.97	0.85	2.00	2.38	-0.78	-0.14	2.12	2.27	1.24	0.61	0.93	1.67
チョウジ	-2.31	0.38	-0.99	2.54	4.49	-0.24	3.90	5.95	-0.32	0.47	-0.68	0.89
ビンロウジ	-3.48	1.84	0.46	3.96	-2.21	-0.01	0.39	2.24	-2.08	0.79	0.41	2.26
ミロバラシ	-11.42	1.09	-0.42	11.48	-3.48	-0.21	2.75	4.44	-11.85	2.90	-2.05	12.37
ヤマモモ	-4.24	1.87	-3.75	5.96	0.30	0.14	0.58	0.67	-3.19	0.98	-3.17	4.60
ログウッド	-1.30	-0.52	2.87	3.19	4.55	-0.55	6.39	7.86	5.99	-1.98	11.51	13.12

表3 摩擦堅ろう度（乾）

染料	媒染なし		鉄媒染	
	酵素処理なし	酵素処理あり	酵素処理なし	酵素処理あり
インド茜	5	5	4-5	4
ウコン	4-5	4	3	3-4
エンジュ	5	5	4-5	4-5
カテキュー	4-5	3-4	4	3
キハダ	5	5	4	4-5
クチナシ	5	4-5	4-5	4
クルミ	4-5	4-5	4	4
コガネバナ	5	5	2-3	4
ゴバイシ	5	4-5	4	3-4
ザクロ	4-5	4-5	3-4	3
スオウ	4-5	4-5	3	4
ダイオウ	4-5	4-5	3-4	3-4
タンガラ	4	4	3-4	3-4
チョウジ	5	5	4	4
ビンロウジ	4-5	4-5	4-5	4
ミロバラシ	4-5	5	4-5	3-4
ヤマモモ	4-5	4-5	3-4	3-4
ログウッド	4	4	3	4

表4 摩擦堅ろう度（湿）

染料	媒染なし		鉄媒染	
	酵素処理なし	酵素処理あり	酵素処理なし	酵素処理あり
インド茜	4-5	4-5	4	4-5
ウコン	3-4	3	2-3	3-4
エンジュ	4-5	4-5	4	4-5
カテキュー	3-4	2-3	3-4	2
キハダ	4-5	4-5	4	4-5
クチナシ	4-5	4-5	4	4
クルミ	4	4	3-4	4
コガネバナ	4-5	4-5	2	3-4
ゴバイシ	4-5	4	4	2-3
ザクロ	4	4	3	3-4
スオウ	4	4	3	4
ダイオウ	4	3-4	3-4	3
タンガラ	3-4	3-4	3	3
チョウジ	4	4-5	4	4
ビンロウジ	4	3-4	3-4	4
ミロバラシ	4	3-4	3-4	2
ヤマモモ	4-5	4	2-3	2-3
ログウッド	4	3	1-2	3

4. 結び

天然染料や酵素のような天然物を用いて羊毛などのたんぱく質系繊維を染色する環境にやさしい染色技術について検討した。その結果、天然染料による羊毛染色において、天然染料と酵素とを作用させることにより、多くの染料の色彩を変えることが出来ることが分かった。特に、ゴバイシ染料などは濃色に染まった。

染色堅ろう度については、特定の染料で摩擦堅ろう度もしくは耐光堅ろう度を向上させることが出来た。しかしながら、一部の染料では一級以上低下したのものもみられた。

また、一部の染料では酵素処理により生成物が発生して染色斑につながるという課題が残った。

文献

- 1) 山本, 北野: 愛知県尾張繊維技術センター研究年報, **23**, 51-59(2002)
- 2) 山本, 北野: 愛知県産業技術研究所研究報告, **1**, 182-185(2002)