

毛織物の酵素加工技術に関する研究

—特殊架橋剤応用はっ水性付与技術の研究—

北野道雄、平石直子

要 旨

繊維加工への酵素利用については、最近、急速に広まりつつある。なかでも、セルロース系繊維への応用例が多くみられる。この一例として、綿の減量加工や改質による風合いの改良、精製セルロースの毛羽除去や風合い改良等があげられる。一方、羊毛への酵素利用については、徐々に増加しているものの、課題も多く存在するため、いまだセルロース系繊維にまで至っていない。当センターでは昨年度の研究¹⁾に引き続いて、羊毛を酵素処理することによりはっ水性能を付与する加工法について研究を行った。今年度は新たにはっ水性能をより向上するため、転移酵素や合成酵素によるはっ水加工の後、特殊架橋剤と疎水性の天然高分子を併用した加工を施すことにより、はっ水性能の向上を目指した研究を行った。この結果、より高いはっ水性と防縮性（洗濯収縮率）の向上、ハイグラルエキスパンションの低減化や防しわ性等の機能を付与することが可能であることが明らかになった。この他、改質羊毛を分子レベルで調べた結果、酵素や天然高分子による羊毛構造中の架橋反応を確認した。

1. はじめに

酵素による羊毛の改質加工は、通常、蛋白質分解酵素であるプロテアーゼを使用して、羊毛表面のスケール部分に作用させる加工や

内部の蛋白質主鎖や側鎖を一部分解する加工法がとられている。そこで、羊毛の改質加工への酵素利用範囲を拡大する目的で、酵素による羊毛のはっ水加工試験を試みた結果、酵素によるはっ水性の付与が確認できた。²⁾しかし、現在、一般に行われている薬剤利用によるはっ水加工性能と比較して、はっ水度が不足した。このため、酵素によるはっ水加工と疎水性の強い天然高分子（はっ水性蛋白質＝トウモロコシ蛋白質（ゼイン））を架橋剤により羊毛に付与加工する研究を行ったのでこの研究結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

毛織物	トロピカル (2/60×2/60)
	ギャバジン (2/60×2/60)
毛 糸	梳毛糸 2/48

（毛織物については、標準的な整理工程で白生地として仕上げたものを使用。）

2-2 酵素及び薬剤

酵素

転移酵素（トランスグルタミナーゼ＝以下T・G）

T・G-K、T・G-S、T・G-B
（全て味の素製）

合成反応酵素（プロテアーゼ利用）

トヨチームNEP（東洋紡績製）

プロテアーゼNL（天野製薬製）

ババインW-40 ()

加水分解酵素 (プロテアーゼ)

プロテアーゼNL (天野製薬製)

薬剤等

ゼイン (トウモロコシ蛋白質)、チオグリコール酸アンモニウム (50% in water)、過酸化水素水 (35%) (以上全て和光純薬製、試薬特級)、D.C.C.A. (ハイライト60G:日産化学工業製)、アサヒガードLS-6015 (以下6015)、メイカネートMF (以下MF)、BP-11 (以下BP)、SU-125F (以下SU) (以上全て明成化学製)、THPS (テトラキス・ヒドロキシメチル・ホスホニウム・サルフェート (80% in water)) (東京化成工業製)、グルタルアルデヒド (50% in water)、HMDA (ヘキサメチレンジアミン)、硫酸アンモニウム、イソプロピルアルコール、エチルアルコール (以上全て和光純薬製、試薬特級)

2-3 試験装置と試験条件

2-3-1 試験装置

恒温振とう培養装置 (Bio-Shaker)

BR-30L型 (大洋工業製) を用いて、前処理や酵素処理 (加水分解、T・G反応、合成反応、天然高分子付与加工) 試験を行った。

ガスクロマトグラフ

GC-14A PTF型 (島津製作所製)

熱分解装置 (JHP-22型キューリーポイントパイロライザー) (日本分析工業製)

液体クロマトグラフ

インテリジェントHPLCシステム/

Gulliverシリーズ (日本分光工業製)

電気泳動装置

Pharmacia Phast System (ファルマシア製)

フーリエ変換赤外分光光度計

JIR-5300型 (日本電子製)

走査型電子顕微鏡 (SEM)

T330型 (日本電子製)

アミノ酸分析計

835-50型高速アミノ酸分析計 (日立製作所製)

蛋白質加水分解装置

加水分解用試験管及び加熱炉 (いずれもビラス製)

風合い計測装置

KES-FB1、KES-FB2、KES-FB3、KES-FB4、(全てカトーテック製)

乾熱処理装置

ヤマトファインオープンDF-41型 (ヤマト科学製)

ジェットドライヤーDJ-250型 (大栄科学製)

マングル

ニューマチックエアー加圧3Ton堅型バグダー (上野山機工製)

2-3-2 試験条件① (はっ水性天然高分子の分離精製)

はっ水性の天然高分子として、疎水性の蛋白質を用いることとし、疎水性蛋白質として有名なプロラミンやグルテリン等を多く含むトウモロコシ蛋白質のゼインを分離精製して使用した。分離精製の方法は、始めに粉末状のゼインを水と混合し、水溶性の画分を得て分離した後、エタノールやIPA (イソプロピルアルコール) 等の有機溶媒で再度溶解する方法と、水を含んだ有機溶媒で溶解する方法で行った。また、ゼイン濃度は2~10 (2、

3、5、10) %とした。抽出した蛋白質は、製膜のためテフロンコーティングしたバット(200mm×150mm×30mm)に入れ、ゼイン膜を調製した。膜は剥離した後、J I S L 1092 スプレー法ではっ水度を調べた。(図1、2)



図1 プロラミンの種類

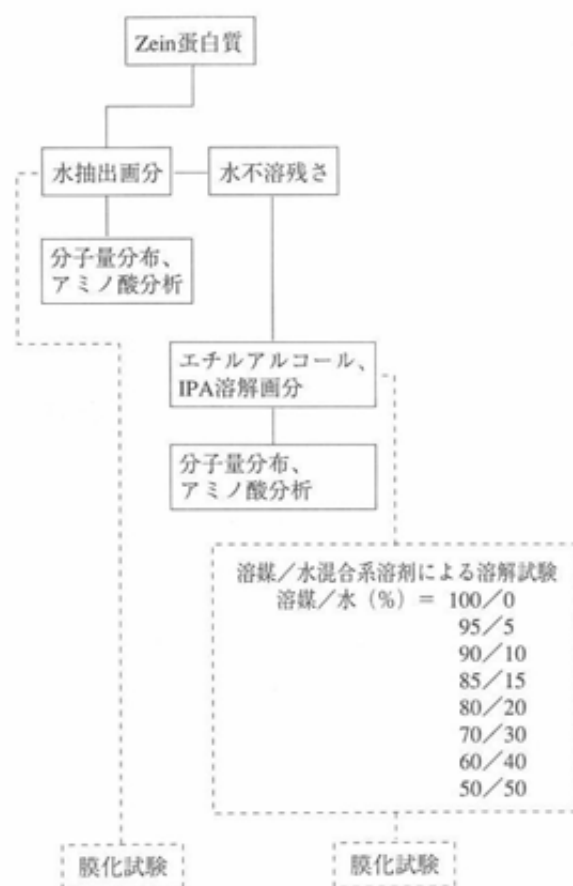


図2 Zein蛋白質の分離と膜化試験

2-3-3 試験条件② (はっ水性天然高分子の分子量分布測定)

はっ水性天然高分子のゼイン蛋白質の分子量分布は二つの方法で調べた。トウモロコシの蛋白質はおもにプロラミンやグルテリンという蛋白質から成り、プロラミン成分(グリアジン成分も含む)がゼインと呼ばれている。ゼインは水抽出可溶画分とアルコールやIPA等の有機溶媒可溶画分から成り、水可溶成分については蒸留水で抽出して液体クロマトグラフィーのゲルろ過法で分子量分布を調べた。エタノール可溶画分は、水に不溶性の蛋白質の分析に適したSDS-電気泳動法によった。これらの分析条件を表1及び表2に示した。

2-3-4 試験条件③ (はっ水性天然高分子のアミノ酸分析条件)

試薬のゼイン蛋白質並びにゼインを90% (v/v) エタノールで抽出した画分を試料として、5 mgを加水分解用試験管に入れ、6-N定沸点塩酸2 mlを加えた後、真空にしてキャップシールで封管した。つぎに、加水分解炉を用いて110℃で22時間の加熱条件下で加水分解を行った。加水分解完了後、減圧乾燥を行って試料を結晶化し、0.02-N塩酸10 mlで溶解してアミノ酸分析用試料とした。加水分解物中のアミノ酸量は、5~10倍に希釈した後、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過して、アミノ酸分析計により分析した。この他、熱分解ガスクロマトグラフを用いる方法によっても羊毛に付着したゼイン蛋白質の存在確認とアミノ酸分析を同時に行った。方法は、試料をキューリーポイントパイロライザーで熱分解し、発生ガスをガスクロマトグラフで分析するもので、パイログラムピークの時間比較とパターンの違いから解析

を行った。システム構成と試料の分析条件を

図3並びに表3に示した。

表1 ゲルろ過クロマトグラフィーによる分子量分布測定条件

使用機器	液体クロマトグラフ (インテリジェントHPLCシステム/ Gulliverシリーズ)
測定条件	カラム: 日本分光工業(Biofine PO-700K-L) 溶媒: 20mM pH7 phosphate buffer 50mM KOI Flow rate: 1.5mL/min Detector: 280nm Sample Charge: 300 μ L
M. W. Standard	67000: Bovine Serum Albumine 25000: Chymotrypsinogen A 12300: Cytochrome C 6500: Trypsin-inhibitor

表3 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析条件

分析装置: ガスクロマトグラフ (GC-14APTF) (島津製作所)
カラム: 溶融シリカキャピラリーカラム (CBM10-M25) (島津製作所製)
カラム温度: 70 $^{\circ}$ C - 270 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/min)
キャリアーガス: He (スプリット比1:50)
検出器: FID
試料注入口及び検出器温度: 280 $^{\circ}$ C
試料: 1.0mg
熱分解装置: JHP-22型キューリーポイントパイロライザ (日本分析工業製)
熱分解時間: 3秒
熱分解温度: 590 $^{\circ}$ C (590 $^{\circ}$ C ホイル使用)

表2 電気泳動法による分子量分布測定条件

測定方法	全自動高速電気泳動装置 (Pharmacia Phast System)		
サンプル調整 [試料蛋白質と] [試薬を混合]	1 mM EDTA、2.5% (W/V)、5%メルカプトエタノール 10mM Tris-HCl (pH8.0) 中で100 $^{\circ}$ C $\times$ 5分間処理		
SDS 電気泳動	SDS-PAGE、Phast Gel Gradient (10~15%)、 CBB (クーマシー染色)		
分子量マーカー蛋白質	Rf	MW	Log (MW)
Phosphorylase b	0.333	94000	4.973
BSA	0.424	67000	4.826
Ovalbumin	0.561	43000	4.633
Carbonic Anhydrase	0.727	30000	4.477
Soybean Trypsin Inhibitor	0.833	20100	4.303
α -Lactalbumin	0.939	14400	4.158

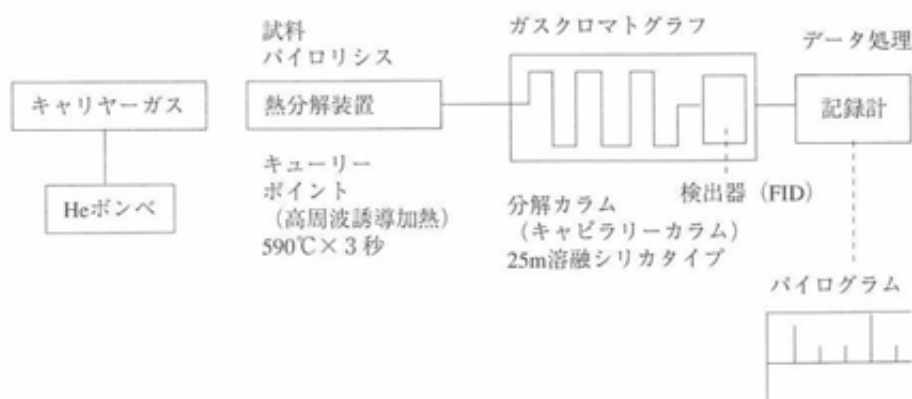


図3 熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) のシステム構成

2-3-5 試験条件④（羊毛上のゼイン蛋白質の付着状態の確認）

ゼイン蛋白質の羊毛への加工により羊毛に付着した状態を確認するため、はっ水加工羊毛をFTIR（フーリエ変換赤外分光光度計）を用いて分析した。測定条件はATR法により、ゼイン蛋白質を成膜した試料及び加工布を2cm×5cmの試料として測定し、得られたピークの差スペクトルを求めて羊毛への付着状態を明らかにした。

表4 T・G処理前処理条件

前処理薬剤	濃 度	処理条件	略記号
チオグリコール酸アンモニウム	1%O. W. f.	50℃×30分	T
過酸化水素水(35%)	1%O. W. f.	//	H
D. C. C. A.	0.1%O. W. f.	//	D
プロテアーゼNL	1%O. W. f.	//	N

2-3-6 試験条件⑤（試料毛繊維物の前処理条件）

酵素（T・G）処理を施す前に、試料に対して酸化剤や還元剤、加水分解酵素による前処理を行った。処理条件は、昨年度の研究¹⁾

を参考に表4の条件で行った。この前処理を行う目的は、羊毛繊維表面のエピキューティクル層や細胞膜複合体（CMC）等への酵素反応効率を上げるためである。

2-3-7 試験条件⑥（酵素（T・G）処理条件）

T・Gによる酵素処理は、前処理を施した試料毛繊維物に対して三角フラスコ中で、恒温振とう培養機を用いて行った。処理条件は、図4のとおりで、酵素使用量5%o.w.f.、最適温度50℃、処理時間1時間、pH調整なし、浴比1：40、巡回振とう120回／分、失活90℃×15分で試験した。

2-3-8 試験条件⑦（合成酵素反応処理条件）

プロテアーゼを利用した合成酵素反応試験については、昨年度の研究結果¹⁾を参考に、溶媒系（エチルアルコール／水 90／10%（v／v））で、酵素使用量1%o.w.f.、最適温度50℃×60分、pH調整なし、浴比1：30、巡回振とう120回／分、失活90℃×15分で試験した。

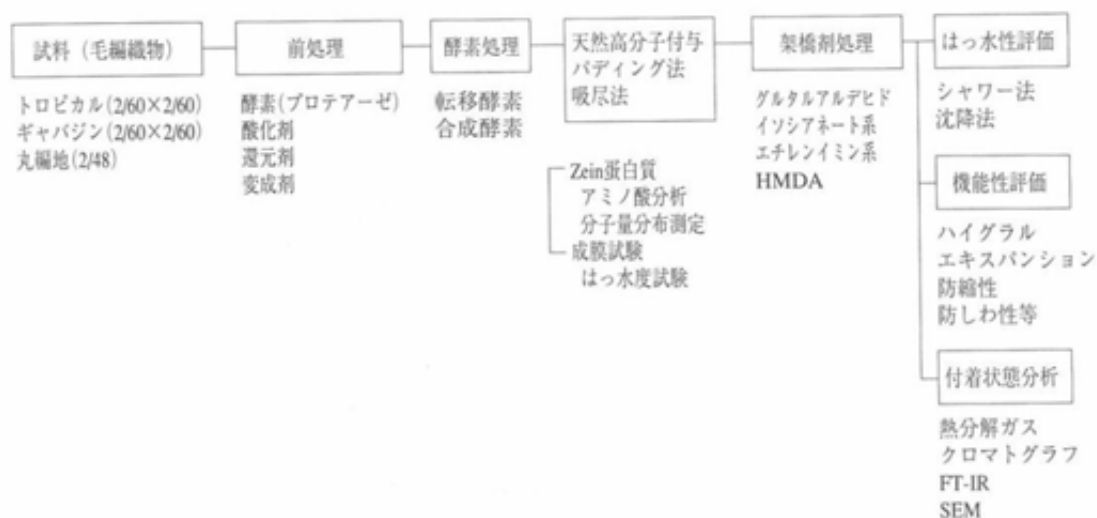


図4 はっ水加工試験工程フロー

2-3-9 試験条件⑧（天然高分子付与加工条件）

酵素によるはっ水加工を施した試料に対して、天然高分子を吸尽法またはパッド法により付与加工した。天然高分子にはトウモロコシ蛋白のゼインを用いた。また、天然高分子の羊毛への固着を強固にする目的で架橋剤を用いた。この架橋剤にはアミノ基、水酸基、カルボキシル基、アミド基等と化学結合するイソシアネート系（BP、MF）、エチレンイミン系（SU）、グルタルアルデヒド、HMDAを用いた。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80%（実測値）で付与する方法とした。また、吸尽法による処理は、三角フラスコ中に試料と必要な薬剤を添加（添加法：図4）した後、振とう培養機を用いて温度50℃で必要な時間、70～120回/分の条件で巡回振とうした。試料の加熱処理法は2方向からピンで張った金属枠ごとジェットドライヤーに入れて乾熱処理する方法とした。この他、はっ水加工による架橋度測定用試料については、上記の処理を梳毛糸に施した。

表5 被染色物に対するはっ水加工の影響試験

試料：毛織物（トロピカル・2/60×2/60）		縦20cm×横20cm	
加工条件（1）			
染色：染料	料	Erionyl Blue LE-RF	2% o.w.f.
助剤	剂	硫酸アンモニウム	2% o.w.f.
浴比	比	1：50	
昇温条件			
加工条件（2）			
前処理	：酵素処理（プロテアーゼNL）	1% o.w.f.	50℃×30分
はっ水加工	：酵素（TG-K）	5% o.w.f.	50℃×60分
天然高分子付与加工：パッド法により加工（絞率80%）			
◎ゼイン（エタノール/水 90/10%系 濃度5%溶液） ◎グルタルアルデヒド 5% o.w.f.（ゼイン加工溶液中に添加） ◎メイカネートMF 1%（ゼイン加工溶液中に添加）			

（※）加工条件の内訳は、表12中のNo.1～6とした。

加工条件内訳表

No.	加工条件	No.	加工条件
1	Blank（被染色未加工布）	4	NL+TG-K+ZEIN
2	NL	5	NL+TG-K+ZEIN（G・A）
3	NL+TG-K	6	NL+TG-K+ZEIN（MF）

2-3-10 試験条件⑨（被染色布に対するはっ水加工の影響試験）

通常、はっ水加工は被染色物に対して後加工で施す場合が多い。そこで、あらかじめ染

色した布にいろいろな条件ではっ水加工を行って、被染色物に対する光学的な特性の変化を調べた。染色試験は、表5の条件で行った。試料の測色は分光光度計を用いて400～

700nmまで10nm毎に反射率を測定してC光源下のX、Y、Zを求め、L*、a*、b*、色差 ΔE^*_{ab} を算出した。表面染着率(K/S)については、分光光度計により特定吸収波長の反射率R(%)を測定し、Kubelka-Munkの式 $[K/S = (1-R)^2/2R]$ により求めた。

2-3-11 試験条件⑩(T・Gによる羊毛蛋白の架橋結合反応の確認試験)

昨年度の研究¹⁾では、T・Gによる羊毛蛋白の架橋結合反応の確認については、結合反応に付随して発生するアンモニアの定量試験並びに羊毛構造中のCMC組織中の蛋白を酸で抽出して、分子量の増大を調べる方法によった。ここでは、よりウールに近い蛋白として溶解ウールを基質として酵素反応試験を試みた。ウールの溶解法は、尿素と2-メルカプトエタノールによる還元法で240時間処理する方法²⁾で得た。そして、このウール溶解液をセルロースチューブで透析して薬剤を除去した後、トランスグルタミナーゼ(TG-K)を作用させて架橋反応試験を行った。処理条件は、振とう培養機を用いて50℃×1時間、120回/分で巡回振とうした。反応処理の後、分子量分布を液体クロマトグラフィーのゲルろ過法で調べた。

2-4 はっ水性付与毛織物の性能評価法

酵素や天然高分子によるはっ水加工試験を行った試料については以下の方法で性能や機能性の評価試験を行った。

2-4-1 はっ水性

はっ水性はJ I S L 1092スプレー法のはっ水度で比較した。

2-4-2 防縮性

はっ水加工毛織物の防縮性は、洗濯に対する収縮率試験により評価した。試験法はJ I S L 1042 G法(電気洗濯機法)を準用し、洗いは、J I S L 0217 105法で行い、洗剤には中性洗剤を用いた。試料のマーキングは、筒編地の場合8cm(C)×20cm(W)、織物の場合30cm(W)×30cm(F)の試料に20cm間で縦・横3個所に印付けした。

2-4-3 ハイグラルエキスパンション(以下HEと略記)挙動

羊毛は、吸湿してクリンプが直線状になり、軸長方向に延びるため、HE現象を示すとされている。そこで、はっ水加工を施した毛織物のHE値を測定してその特性を調べた。試料には、HE傾向の小さい平織組織の織物より、クリンプ率の大きい(HE挙動大)組織のギャバジン織物を選定した。計測法は、I W S法新法によりHE(%)と緩和収縮RS(%)の寸法変化を求めて計算した。

HE測定法

水浸漬：25℃×30分、乾燥：45℃×24時間、寸法測定条件：恒温恒湿室(20℃×65% R. H. 24時間後)

2-4-4 防しわ度

防しわ度についてはJ I S L 1059 6.2 B法により求めた。

2-4-5 吸湿性

はっ水加工した織物の吸湿性については、恒温恒湿試験室内で20℃×65% R. H.における吸湿水分重量変化で調べた。

2-4-6 風合い特性値

はっ水加工した毛織物の風合い変化を、K

E S - F B システムを用いて計測した。結果については、はっ水性やハイグラ収縮率、洗濯収縮率等が優れていた加工条件の試料2点について、未加工繊維と比較した。

2-4-7 はっ水加工繊維の表面観察

繊維表面の変化を走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察した。

2-4-8 はっ水加工繊維の F T I R 分析

はっ水加工繊維の F T I R 赤外線吸収スペクトル分析は、A T R 法により試料毛繊維の表面を測定して差スペクトルを求めることにより繊維表面に付与加工したはっ水加工物質の付着状態を調べた。

2-4-9 耐久性試験

はっ水加工の耐久性については、ドライクリーニングに対する耐久性を光学的な手法で調べた。試験方法は、アルコールに可溶性の綿用反応性染料を添加したゼイン蛋白質を用いて毛繊維のはっ水加工を行った後、J I S L 0217 (401法) により試験した。結果は、分光光度計を用いて測色して、色差や K / S 等の数値で比較した。

2-4-10 はっ水加工架橋度測定

はっ水加工により羊毛の架橋度の増加が推定され、いろいろな条件で加工した梳毛糸 (2/48) の強伸度を測定して比較した。

3. 試験結果

3-1 酵素反応及びはっ水性天然高分子の特性試験

3-1-1 はっ水性天然高分子の分離精製

はっ水性天然高分子として、疎水性の蛋白質であるトゥモロコシのゼインを分離精製し

て使用した。精製法は図2のとおりであるが、はっ水度についてはゼイン膜を作成して調べた。この結果、溶媒と水の混合割合が溶媒 100、95、90%では、はっ水度100であったが、85%でははっ水度90となった。以下、溶媒の割合が低下するに従ってははっ水度も徐々に低下し、水の割合が50~100%では60まで低下することが分かった (表6)。このことから、エタノール100%によるゼイン蛋白質の溶解法 (水抽出画分を分離除去後にエタノールで再溶解する) による手数を省くためと、90/10%混合溶媒による抽出が容易で収量も多く、かつ、時間短縮にもつながるため、エタノール/水の混合割合が90/10%の溶媒系で溶解したゼインを主に使用した。

表6 ゼイン膜のはっ水度比較表

膜 No.	溶媒/水 混合比率 (%)	はっ水度
1	100/0	100
2	95/15	100
3	90/10	100
4	85/15	90
5	80/20	80
6	70/30	70
7	60/40	60
8	50/50	60
9	0/100	60

(注1) はっ水度試験法: JIS L1092スプレー法

(注2) ゼイン濃度: 5%

3-1-2 はっ水性天然高分子の分子量分布測定結果

ゼイン蛋白質の分子量を測定した結果を図5並びに図6に示した。水抽出画分は、ゲルろ過クロマトグラフィーのクロマトグラムから数本のピークの存在が明らかになった。このうち主成分は、R.T.=48.000minで、検量線 (図7) から分子量6,000であることが判明した。つぎに、エタノールやIPA等の有機溶媒可溶画分については、SDS-電気泳動法

により分析した。この結果、図6のように4つに分離したスポットが得られた。同時に泳動した各分子量マーカーの相対移動度 ($R_f = 0.848$) から得られた $\log(\text{分子量}) - \text{相対移動度}$ の標準線に照合することによって4つの

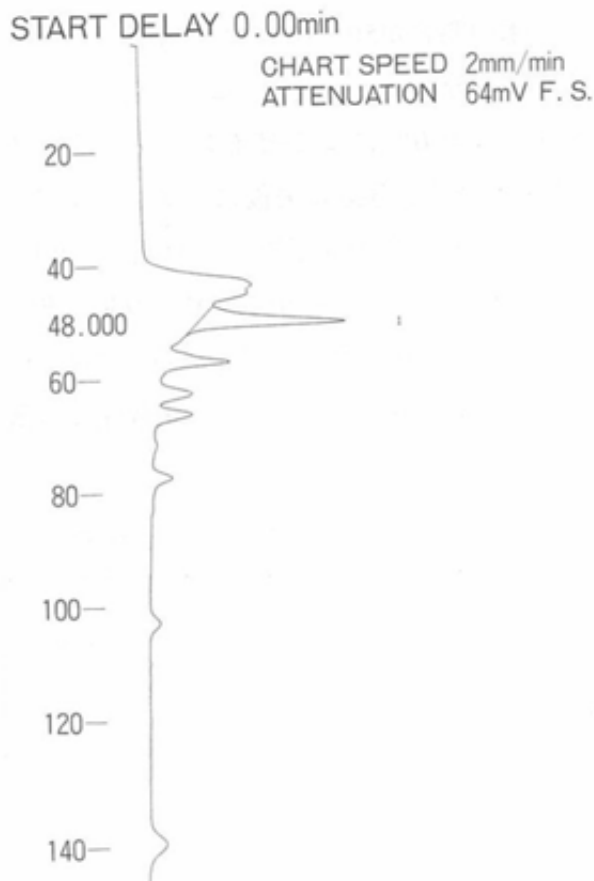


図5 Zein (水抽出画分) のGFCクロマトグラフ

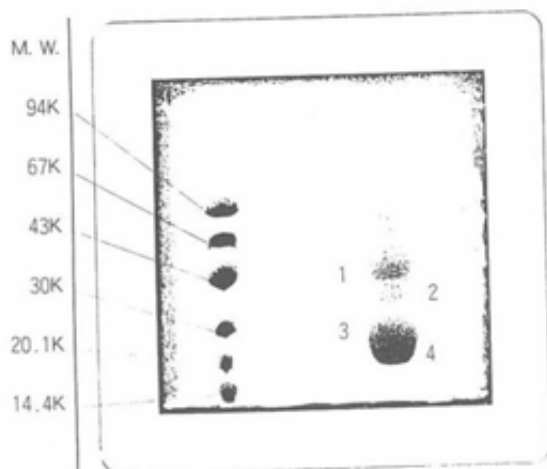


図6 Zein蛋白のSDS-電気泳動 (左: 分子量マーカー)

ゼイン蛋白質の分子量を推定した。分離したスポットの染色濃度からゼイン蛋白は主として図8のスポット No.4から分子量19,288と考えられた。

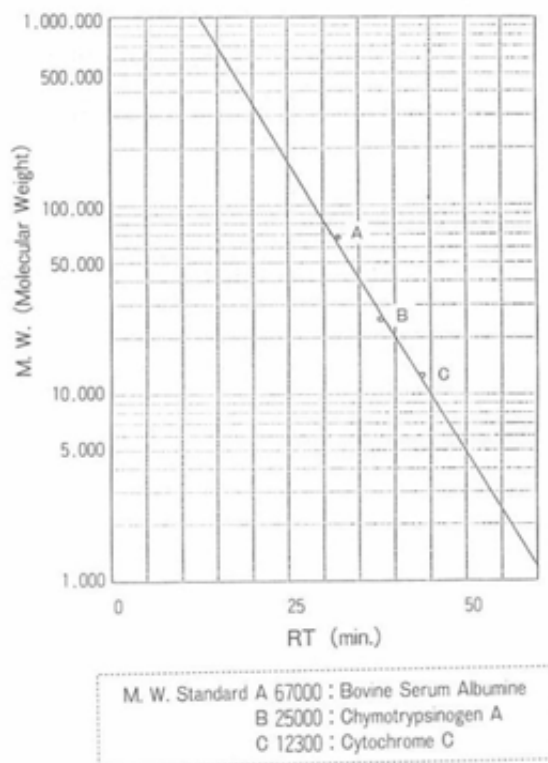


図7 分子量分布検量線

3-1-3 はっ水性天然高分子のアミノ酸分析結果

試薬のゼインと90%エタノール抽出画分を塩酸で加水分解した後、アミノ酸分析を行った結果を表7に示した。結果からゼイン蛋白のアミノ酸組成は、試薬ゼイン蛋白並にエタノール抽出画分ともに疎水性アミノ酸の合計が約50%と、一般のアミノ酸の30%程度の値 (参考値: 表8) と比較して多く含まれることが判明した。同様に、いずれの試料も Ala、Ile、Leu、Phe、Pro、Tyr、Val等の疎水性度の高いアミノ酸の組成が2.2~17.5mol%を示した。このうち、Ala、Leuについてはエタノール抽出画分の方が多かった結果であった。この他、熱分解ガスクロマトグラフによりアミノ酸組成を調べた結果からも疎水性側鎖を

サンプル(Zein蛋白)	Rf	MW	Log(MW)
スポットNo. 1	0.561	45781	4.661
2	0.636	36466	4.562
3	0.773	24214	4.384
4	0.848	19288	4.285

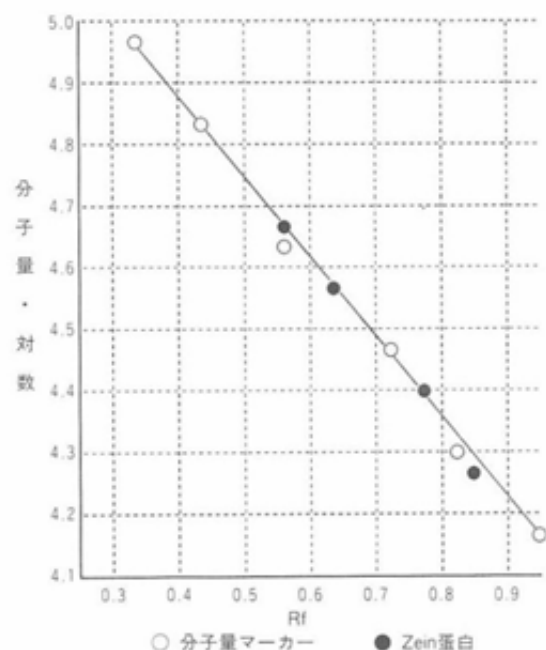


図8 Zein蛋白の分子量分布

表7 Zeinのアミノ酸組成(mol%)

アミノ酸	Zein from corn	有機溶媒可溶性画分
Asp	8.0	9.7
Asn	—	—
Thr	2.2	2.0
Ser	4.7	4.4
Glu	27.4	31.5
Gln	—	—
Pro	7.3	6.4
Gly	1.6	1.1
Ala	14.7	14.9
Cys	0.2	—
Val	3.4	2.9
Met	0.9	0.8
Ile	3.4	3.0
Leu	17.5	15.9
Tyr	2.5	2.2
Phe	3.9	3.4
Lys	0.4	0.2
His	0.7	0.6
Arg	1.1	0.9
Total	100.0	100.0

(注1) 有機溶媒: エチルアルコール使用

表8 各種蛋白質中の疎水性アミノ酸組成

蛋白質種類	疎水性アミノ酸組成(%)
serum albumin	33.71
ovalbumin	37.86
lactoglobulin	39.69
histon	30.24
protamin	12.96
gelatin	31.88
fibroin	33.14

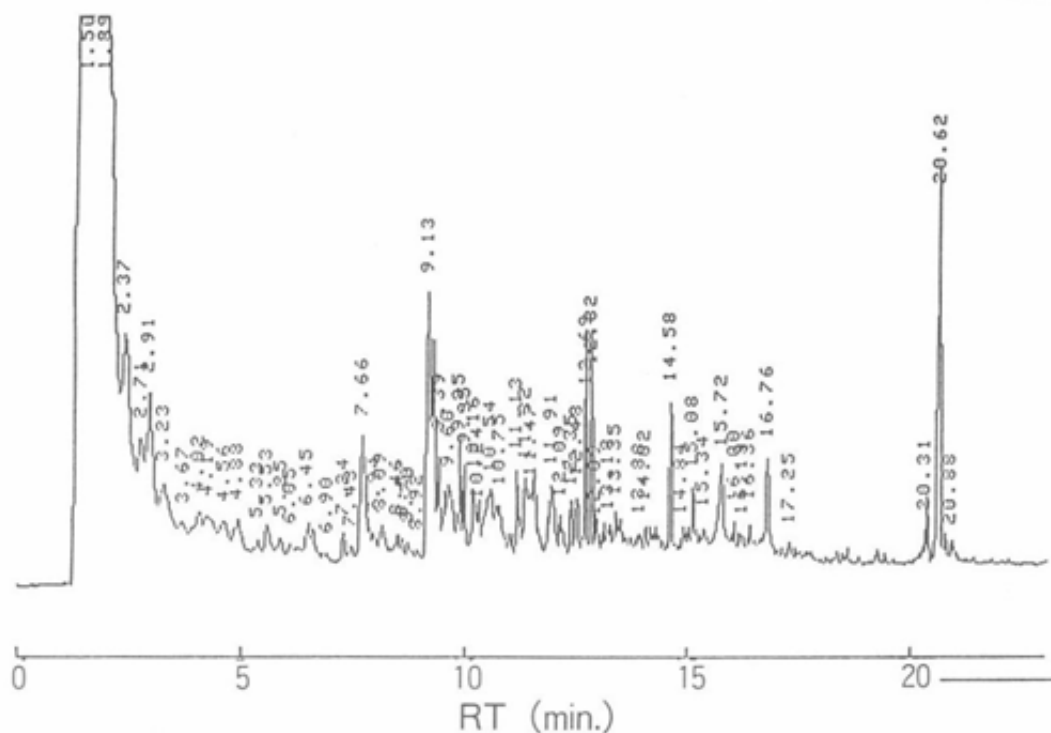


図9 ゼイン蛋白質のパイログラム

持つアミノ酸残基が多い結果であった(図9)
(表9)。

3-2 前処理条件の検討結果

酵素(T・G)処理に先だて、酵素処理効果を向上するための最適加工条件を明らかにするための試験を行った。昨年度の研究¹⁾においてもある程度の傾向は判明していたが、ここではより精密な試験条件のもとに最適前処理条件を調べた。この結果は表9のとおりで、プロテアーゼNLのような加水分解酵素により前処理を施す方法が最も高い効果が得られ、75が得られることが判明した。この後、トランスグルタミナーゼ(TG-K)で酵素処理を行ない、濃度3%のZein蛋白をパッド法あるいは吸尽法で付与し、架橋剤処理をイソシアネート系のMFまたは、グルタルアルデヒド(G・A)を用いて加工する組み合わせ条件で最大85のはっ水度が得られた。

この他、T・Gによる羊毛蛋白の架橋結合反応の確認試験により、表10のような結果が得られ、T・Gによる分子量の増加を確認した。

3-3 はっ水加工ウールの性能並びに機能評価試験結果

はっ水加工試験を施したウールの性能や機能を評価した結果は以下のとおりであった。(はっ水加工条件について表11～表12に示した。)

3-3-1 はっ水加工ウールの性能評価試験結果

はっ水加工試料のはっ水性能をJIS L 1092スプレー法で調べた結果を表13に示した。また、吸水性についてもJIS L 1096吸水

表9 熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)によるゼイン蛋白のアミノ酸分析結果

アミノ酸 記号	アミノ酸の 名 称	側鎖(R)の構成式	水とのなじみやすさ ●疎水性度(←高い)
Ala	アラニン	$-\text{CH}_3$	●
Ile	イソロイシン	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	●
Leu	ロイシン	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	●
Phe	フェニルアラニン	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	●
Pro	プロリン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	●
Tyr	チロシン	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	●
Val	バリン	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	●

(注1) Pro=全構造式

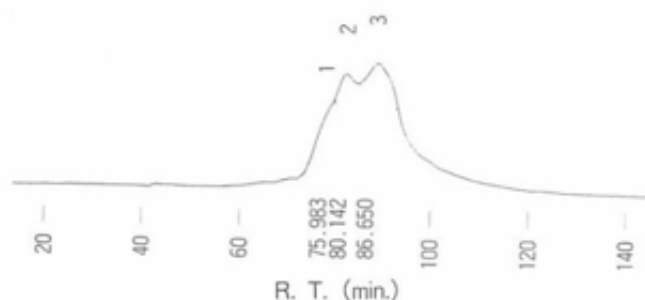
表10 分子量増大確認試験結果

分子量分布測定試料	ピークNo.及びR. T.(min.)		
	1	2	3
羊毛ケラチン加水分解物 (Wool K.)	86.68	92.08	100.61
Wool K.の酵素(TG-K =TG 1%含有(処理物質 Wool K.に対してTG-K を200%o. w. f.添加 処理条件: 50℃×2時間 振とう培養機使用 (旋回振とう80回/min))	75.98	80.14	86.65

(注1) TG: トランスグルタミナーゼ

(注2) 分子量分布測定条件: 表2の分析条件による

(参考クロマトグラム)



性C法で調べた結果を図10に示した。結果から加工条件No.3、4、5、6の試料が沈降時間10秒以上であった。つぎに、はっ水加工毛織物のハイグラルエクスパンション（HE）収縮性についてIWS法新法で調べた結果は表14並びに図11のとおりであった。この結果、未加工織物の7.4%に対して加工織物では、架橋剤にMFを使用した試料（加工条件No.5で4.6%、架橋剤にGAを使用した試料（加工条件No.4）で5.0%となり、約30～40%のHE低減化が認められた。防縮性（洗濯収縮率）試験結果については、各種はっ水加工試験条件で比較した結果、洗濯5回で未加工

表11 はっ水加工条件
(HEおよび洗濯収縮率試験)

試料 No.	加工条件
1	Blank
2	NL → TG
3	NL → TG → ZEIN
4	NL → TG → ZEIN (G・A)
5	NL → TG → ZEIN (MF)
6	NL → ZEIN → TG
7	NL → ZEIN (G・A) → TG
8	NL → ZEIN (MF) → TG
9	NL
10	NEP
11	W-40

(注1) 試料：毛織物(2/60×2/60ギヤバ)、丸編地(梳毛糸2/48)

(注2) NL=プロセアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン(5%、エタノール/水90/10%)、G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF、NEP=トヨチームNEP、W-40=パナミンW-40

(注3) 加工条件：(No1～8)：プロセアーゼNL1%o. w. f. 50℃×30分、TG-K 5%o. w. f. 50℃×60分、ゼイン5%(パッド法、80%pick up)、G・A5%(パッド法、80%pick up)、MF1%(パッド法、80%pick up) 160℃×3分

(注4) 加工条件：(No9～11)：酵素濃度1%o. w. f.、エタノール/水系(90/10%)、50℃×60分、浴比1：30、旋回振とう120回/分

毛織物の面積収縮率42%に対してはっ水加工試料では3～7%、洗濯10回の場合は同じく未加工53%に対して8～10%と約7～14分の一に収縮が抑えられることが判明した。(表15、16、17、図12、写真1～2)

はっ水加工毛織物の防しわ性については、JIS L1059 6.2B モンサント法で調べた結果、未加工毛織物の防しわ度153.9%（タテ+ヨコ）に対して加工織物では最大No.7で170.0（タテ+ヨコ）が得られた他、多くの加工条件で160%の防しわ性であった。(表18)

表12 はっ水加工条件（被染物に対するはっ水加工の影響試験）

試料 No.	加工条件
1	Blank
2	NL
3	NL → TG
4	NL → TG ZEIN
5	NL → TG ZEIN (G・A)
6	NL → TG → ZEIN (MF)
7	NL → ZEIN
8	NL → ZEIN → TG
9	NL → ZEIN (G・A) → TG
10	NL → ZEIN (MF) → TG

(注1) NL=プロセアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン(5%、エタノール/水90/10%)、G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF

(注2) 加工条件：プロセアーゼNL1%o. w. f. 50℃×30分、TG-K5%o. w. f. 50℃×60分、ゼイン5%(パッド法、80%pick up)、G・A5%(パッド法、80%pick up)、MF1%(パッド法、80%pick up) 160℃×3分

3-4-2 その他の特性試験結果

吸湿性試験結果については、絶乾状態から恒温恒湿室（20℃、65% R.H.）に放置した場合の吸湿性について重量法で調べた。この

結果、未加工毛織物の吸湿水分7.9%（60分
放置後）に対してNo.5で6.5%、No.8で

6.8%と吸湿性の低下は小さいことが明らか
になった。（図13）

表13 酵素前処理条件並びに架橋剤の違いによるはっ水度比較

前処理	T・G処理	Zein蛋白質 (%)	架橋剤種類	はっ水度
プロテ アーゼ NL 1% o.w.f.	T・G —K 1%o.w.f.	Blank	-----	75
		3	-----	75
			グルタルアルデヒド	75
			HMDA	65
			HMDA (THPS)	65
			イソシアネート系 (MF)	80
			エチレンジイミン系 (SU)	60
	T・G —K 5%o.w.f.	Blank	-----	75
		3	-----	75
			グルタルアルデヒド	85
			HMDA	80
			HMDA (THPS)	60
			イソシアネート系 (MF)	85
			エチレンジイミン系 (SU)	80
	T・G —S 1%o.w.f.	Blank	-----	75
		3	-----	75
			グルタルアルデヒド	75
			HMDA	70
			HMDA (THPS)	60
			イソシアネート系 (MF)	75
			エチレンジイミン系 (SU)	70
	T・G —S 5%o.w.f.	Blank	-----	75
		3	-----	75
			グルタルアルデヒド	80
			HMDA	80
			HMDA (THPS)	60
			イソシアネート系 (MF)	80
			エチレンジイミン系 (SU)	80

(注1) プロテアーゼNL処理条件：振とう培養機70r.p.m. 50℃×30分処理、浴比1:30

(注2) Zein蛋白質付与加工条件：吸尽法、50℃×30分処理、浴比1:30

(注3) Zein蛋白質濃度：溶液%

(注4) 架橋剤濃度：グルタルアルデヒド=5%o.w.f.、その他=1%o.w.f.

表14 はっ水加工織物のハイグラルエクスパンション (HE) 値

試料No.	加工条件	加工織物の寸法変化			
		HE (%)		RS (%)	
		タテ	ヨコ	タテ	ヨコ
1	Blank	3.7	3.7	0.7	1.2
2	NL→TG	4.4	2.6	1.0	0.5
3	NL→TG→ZEIN	2.6	2.0	1.2	0.4
4	NL→TG→ZEIN (G・A)	3.0	2.0	1.0	0.4
5	NL→TG→ZEIN (MF)	3.1	1.5	1.2	0.5
6	NL→ZEIN→TG	3.6	2.0	0.4	0.0
7	NL→ZEIN (G・A)→TG	3.1	3.0	0.4	0.0
8	NL→ZEIN (MF)→TG	4.1	2.5	0.4	0.0
9	NL	4.5	3.0	0.8	0.0
10	NEP	4.3	3.2	0.4	0.3
11	W-40	4.0	2.5	0.7	0.3

(注1) 試料：毛織物（ギャバジン2/60×2/60）

(注2) HE測定法：IWS新法＝マーキング20cm間、25℃水溶液（非イオン活性剤0.1%含有）に30分間浸漬、乾燥温度100℃×60分

(注3) RS：緩和収縮

(注4) NL＝プロテアーゼNL、TG＝TG-K、ZEIN＝ゼイン（5%、エタノール/水 90/10%）、G・A＝グルタルアルデヒド、MF＝メチカネートMF、NEP＝トヨチムNEP、W-40＝パバインW-40

(注5) 加工条件：プロテアーゼNL 1%o.w.f. 50℃×30分、TG-K 5%o.w.f. 50℃×60分、ゼイン10%（パッド法、80%pick up）、G・A10%（パッド法、80%pick up）、MF1%（パッド法、80%pick up）160℃×3分

(注6) 加工条件（No.9～11）：酵素濃度1%o.w.f.、エタノール/水系（90/10%）、50℃×1時間、浴比1:30、旋回振とう120回/分

表15 はっ水加工毛織物の洗濯収縮率

試料No.	加工条件	洗濯収縮率 (%)			
		洗濯5回後		洗濯10回後	
		W	F	W	F
1	Blank	4.0	1.5	5.3	1.4
2	NL→TG	1.8	-0.3	3.3	0.0
3	NL→TG→ZEIN	1.5	0.3	2.5	0.0
4	NL→TG→ZEIN (G・A)	1.8	0.0	2.3	0.0
5	NL→TG→ZEIN (MF)	1.8	0.0	2.3	0.3
6	NL→ZEIN→TG	-0.5	-1.5	0.3	-1.3
7	NL→ZEIN (G・A)→TG	-1.0	-1.0	-0.3	-0.8
8	NL→ZEIN (MF)→TG	-0.8	-1.3	0.0	-1.3
9	NL	2.5	-0.4	3.9	-0.2
10	NEP	2.7	0.0	3.4	0.0
11	W-40	2.5	-0.5	4.0	-0.4

(注1) 試料：毛織物（ギャバジン：梳毛糸2/60×2/60）

(注2) 洗濯試験法：JIS L1027 105法30℃5分、すすぎ2分2回、浴比1：60、洗剤：モノゲンユニ

(注3) NL=プロテアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン（5%、エタノール/水 90/10%）、G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF、NEP=トヨチームNEP、W-40=パバインW-40

(注4) 加工条件（No.1～8）：プロテアーゼNL 1%o.w.f. 50℃×30分、TG-K 5%o.w.f. 50℃×60分、ゼイン10%（パッド法、80%pick up）、G・A10%（パッド法、80%pick up）、MF1%（パッド法、80%pick up）160℃×3分

(注5) 加工条件（No.9～11）：酵素濃度1%o.w.f.、エタノール/水系（90/10%）、50℃×60分、浴比1：30、旋回振とう120回/分

表16 はっ水加工編地の洗濯収縮率

試料No.	加工条件	洗濯収縮（面積cm ² ）・収縮率 (%)			
		洗濯5回後 W×C		洗濯10回後 W×C	
1	Blank	92.2	42.4	75.4	52.9
2	NL→TG	139.6	12.8	116.3	24.9
3	NL→TG→ZEIN	137.1	14.3	117.5	25.0
4	NL→TG→ZEIN (G・A)	136.2	14.9	128.5	19.7
5	NL→TG→ZEIN (MF)	154.9	3.2	143.8	10.1
6	NL→ZEIN→TG	138.3	13.6	121.9	23.8
7	NL→ZEIN (G・A)→TG	138.6	13.4	121.1	24.3
8	NL→ZEIN (MF)→TG	148.6	7.1	147.3	7.9
9	NL	144.0	10.0	125.5	21.6
10	NEP	143.0	10.6	129.3	19.2
11	W-40	138.5	13.4	127.2	20.5

(注1) 試料：丸編地（梳毛糸2/48）

(注2) 洗濯試験法：JIS L1027 105法30℃5分、すすぎ2分2回、浴比1：60、洗剤：モノゲンユニ

(注3) NL=プロテアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン（5%、エタノール/水 90/10%）、G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF、NEP=トヨチームNEP、W-40=パバインW-40

(注4) 加工条件（No.1～8）：プロテアーゼNL 1%o.w.f. 50℃×30分、TG-K 5%o.w.f. 50℃×60分、ゼイン10%（パッド法、80%pick up）、G・A10%（パッド法、80%pick up）、MF1%（パッド法、80%pick up）160℃×3分

(注5) 加工条件（No.9～11）：酵素濃度1%o.w.f.、エタノール/水系（90/10%）、50℃×1時間、浴比1：30、旋回振とう120回/分

この他、はっ水加工による光学特性の変化を色差や白色度、黄色指数等で調べた他、後

加工を施す場合を想定して、被染物に対するはっ水加工の影響についてK/Sや色差等の

表17 はっ水加工編地の洗濯収縮率

試料No.	加工条件	洗濯収縮率 (%)			
		洗濯5回後 W C		洗濯10回後 W C	
1	Blank	27.5	20.5	35.0	27.5
2	NL→TG	2.5	10.5	6.3	22.5
3	NL→TG→ZEIN	3.8	11.0	6.3	21.7
4	NL→TG→ZEIN (G・A)	1.6	13.5	3.4	16.9
5	NL→TG→ZEIN (MF)	0.9	2.4	2.1	8.2
6	NL→ZEIN→TG	5.0	9.0	7.1	18.0
7	NL→ZEIN (G・A)→TG	3.8	10.0	7.5	18.2
8	NL→ZEIN (MF)→TG	3.4	3.9	4.1	4.0
9	NL	2.9	7.4	3.8	18.5
10	NEP	3.8	7.2	3.4	16.4
11	W-40	5.0	8.9	6.6	14.9

(注1) 試料：丸編地（梳毛糸2/48）

(注2) 洗濯試験法：JIS L1027 105法 30℃ 5分、すすぎ2分 2回、浴比1:60、洗剤：モノゲンユニ

(注3) NL=プロテアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン（5%、エタノール/水 90/10%）、G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF、NEP=トヨチームNEP、W-40=パバインW-40

(注4) 加工条件（No.1~8）：プロテアーゼNL 1%o.w.f. 50℃×30分、TG-K 5%o.w.f. 50℃×60分、ゼイン10%（パッド法、80%pick up）、G・A10%（パッド法、80%pick up）、MF1%（パッド法、80%pick up）160℃×3分

(注5) 加工条件（No.9~11）：酵素濃度1%o.w.f.、エタノール/水系（90/10%）、50℃×1時間、浴比1:30、旋回振とう120回/分

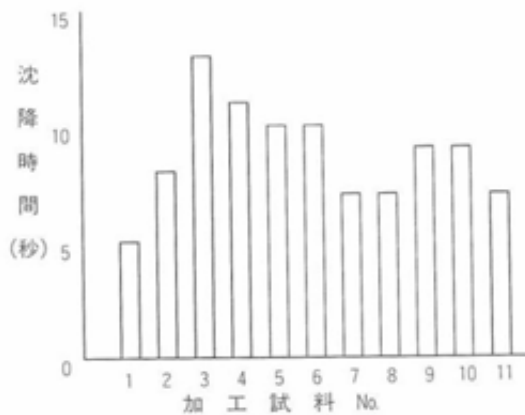


図10 はっ水加工毛織物の吸水性比較

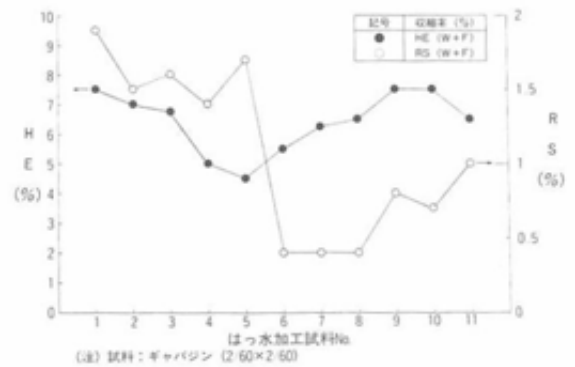
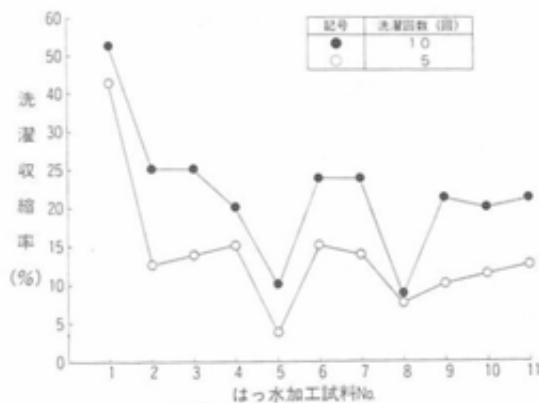


図11 はっ水加工毛織物のHE値



(注1) 試料：丸編地（梳毛糸2/48）

(注2) 洗濯収縮率=面積%

図12 はっ水加工ウールの洗濯収縮率比較

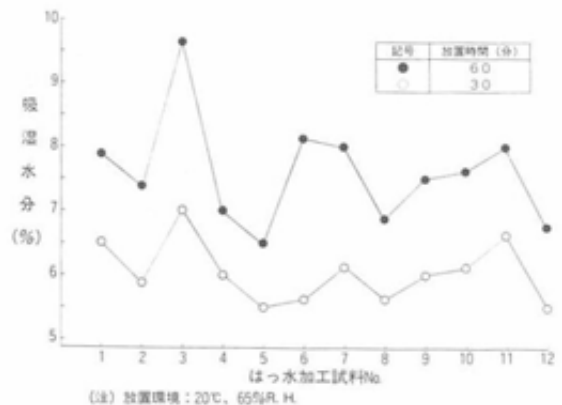
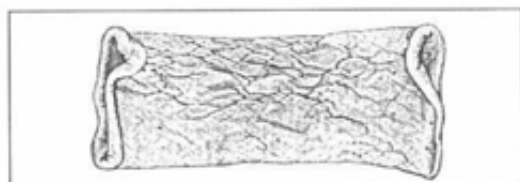
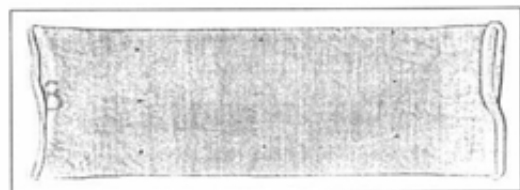


図13 はっ水加工毛織物の吸湿性

未加工編地



はっ水加工編地 (No.8)

写真1 はっ水加工編地洗濯収縮試験結果
(洗濯5回)

未加工編地



はっ水加工編地 (No.8)

写真2 はっ水加工編地洗濯収縮試験結果
(洗濯10回)

表18 はっ水加工毛織物の防しわ性

試料No.	加工条件	防しわ率 (%)		
		タテ	ヨコ	タテ+ヨコ
1	Blank	80.6	73.3	153.9
2	NL→TG	86.1	81.7	167.8
3	NL→TG→ZEIN	86.1	80.6	166.7
4	NL→TG→ZEIN (G・A)	83.9	76.1	160.0
5	NL→TG→ZEIN (MF)	83.3	76.7	160.0
6	NL→ZEIN→TG	83.9	82.2	166.1
7	NL→ZEIN (G・A)→TG	88.9	81.1	170.0
8	NL→ZEIN (MF)→TG	78.3	76.1	154.4

(注1) NL=プロテアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン (5%、エタノール/水 90/10%)、G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF

(注2) 加工条件: プロテアーゼNL 1%o.w.f. 50℃×30分、TG-K 5%o.w.f. 50℃×60分、ゼイン5% (パッド法、80%pick up)、G・A5% (パッド法、80%pick up)、MF1% (パッド法、80%pick up) 160℃×3分

表19 はっ水加工織物の測色値

試料No.	加工条件	Wh	YI	L*	△E*ab
1	Blank	77.52	40.34	85.14	基準色
2	NL→TG	76.97	39.44	84.46	0.73
3	NL→TG→ZEIN	76.27	41.92	84.24	1.26
4	NL→TG→ZEIN(G・A)	72.73	49.86	82.89	7.02
5	NL→TG→ZEIN(MF)	75.21	45.52	83.83	2.76
6	NL→ZEIN	76.33	42.78	84.47	1.42
7	NL→ZEIN(G・A)→TG	72.51	49.95	82.66	7.18
8	NL→ZEIN(MF)→TG	74.89	47.34	83.81	3.36
9	NL	76.74	42.25	84.80	1.02
10	NEP	75.70	46.03	84.55	2.73
11	W-40	76.49	43.06	84.69	1.38

(注1) Wh: 白色度 (JIS L1081)

(注2) YI: 黄変指数 (JIS L8730)

(注3) 色差 (JIS Z8730)

表20 被染色物に対するはっ水加工の影響

試料No.	加工条件	測 色 値				
		K/S	L*	a*	b*	ΔE^*ab
1	Blank	19.1	30.9	8.4	-41.8	基準色
2	N	19.0	31.2	8.1	-41.7	0.4
3	NL→TG	17.8	31.8	7.5	-41.2	1.4
4	NL→TG→ZEIN	15.8	33.1	6.9	-40.7	2.9
5	NL→TG→ZEIN (G・A)	18.1	32.0	7.2	-41.1	1.9
6	NL→TG→ZEIN (MF)	16.1	32.9	6.8	-40.6	2.8
7	NL→ZEIN	17.6	32.1	7.7	-41.5	1.5
8	NL→ZEIN→TG	17.7	32.3	7.6	-41.6	1.7
9	NL→ZEIN (G・A)→TG	18.7	31.6	7.1	-40.7	1.8
10	NL→ZEIN (MF)→TG	16.9	32.8	6.3	-40.3	3.2

(注1) 試料：丸編地（トロピカル2/60×2/60）

(注2) 染色条件：Erianyl BlueLE-RF 2%o.w.f.、硫酸アンモニウム2%o.w.f.、浴比1:40、昇温条件50℃/20分100℃(30分)

(注3) NL=プロテアーゼNL、TG=TG-K、ZEIN=ゼイン（5%、エタノール/水 90/10%）、

G・A=グルタルアルデヒド、MF=メイカネートMF

(注4) 加工条件：プロテアーゼNL 1%o.w.f. 50℃×30分、TG-K 5%o.w.f. 50℃×60分、ゼイン10%（パッド法、80%pick up）、G・A 5%（パッド法、80%pick up）、MF 1%（パッド法、80%pick up）160℃×3分

(注5) 測色条件：JIS Z8730（C光源）

変化を調べた。これらの結果を表19並びに表20と図14に示した。

3-4 はっ水加工毛織物の風合い測定結果

はっ水加工毛織物の風合い変化についてKES-FBシステムで調べた結果、ほとんど変化は認められず、T.H.V.で評価した場合には、加工織物の方が向上する結果が得られた。（表21）

3-5 はっ水加工ウールのSEMによる表面観察像

はっ水加工したウールの表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を写真3～写真6に示した。写真から開発したはっ水加工法によれば、従来法と比較して非常に平滑性の高いウール表面を呈していることが判明し、風合いの計測結果と合わせて優れた加工法と考えられる。

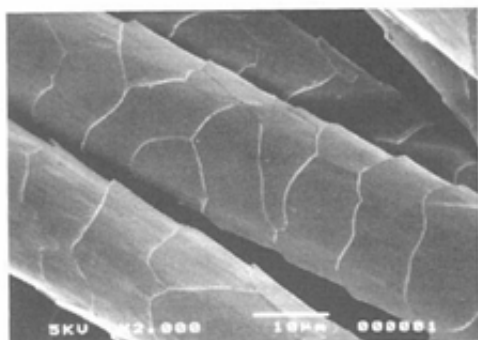
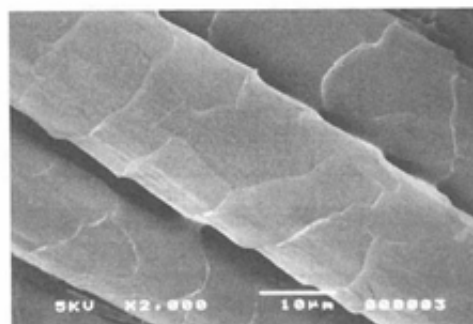
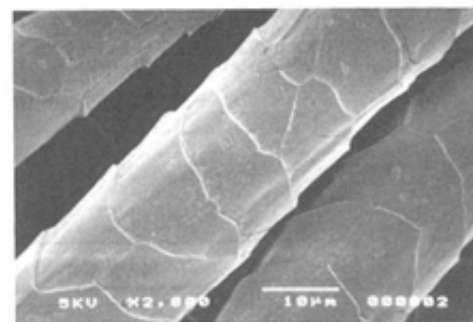
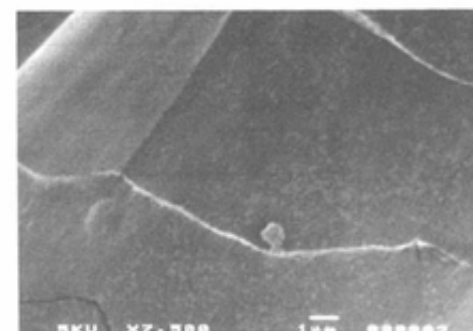


写真3 未加工ウール

写真4 はっ水加工ウール（架橋剤未使用）
（酵素処理＋ゼイン蛋白質付与）写真5 はっ水加工ウール（架橋剤併用）
（酵素処理＋ゼイン蛋白質付与）写真6 はっ水加工ウール（架橋剤併用）
（酵素処理＋ゼイン蛋白質付与）

3-6 はっ水加工ウールの表面分析結果

はっ水加工したウールの表面をフーリエ変換赤外線吸収スペクトル分析 (FT-IR) のATR法で調べた。この結果、羊毛繊維表面にゼイン蛋白の吸収スペクトルが得られ、表面にゼイン蛋白の存在が機器分析的な手法によっても確認できた。(図15～図16)

3-7 耐久性試験結果

はっ水加工の耐久性について試験した結果については、光学的手法を用いて調べたが、この結果について表22に示した。

3-8 はっ水加工による架橋度測定試験結果

はっ水加工を施すことによる強伸度の変化について表23に示した。

表21 はっ水加工毛織物の風合い

試料No.	1. Blank	5. NL・TG・ZEIN (MF)	8. NL・ZEIN (MF)・TG
こ し	4.7562	5.0308	4.7656
ぬ め り	5.3902	5.4364	5.4790
ふくらみ	5.6417	5.7375	6.2044
ソフトさ	3.7105	3.7478	4.0951
T. H. V.	3.3849	3.4542	3.4440

(注1) 婦人外衣用中厚地

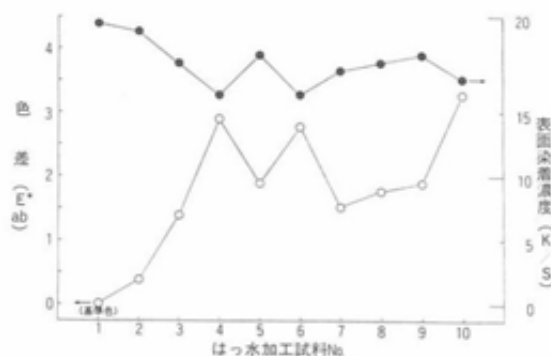


図14 被染物に対するはっ水加工の影響

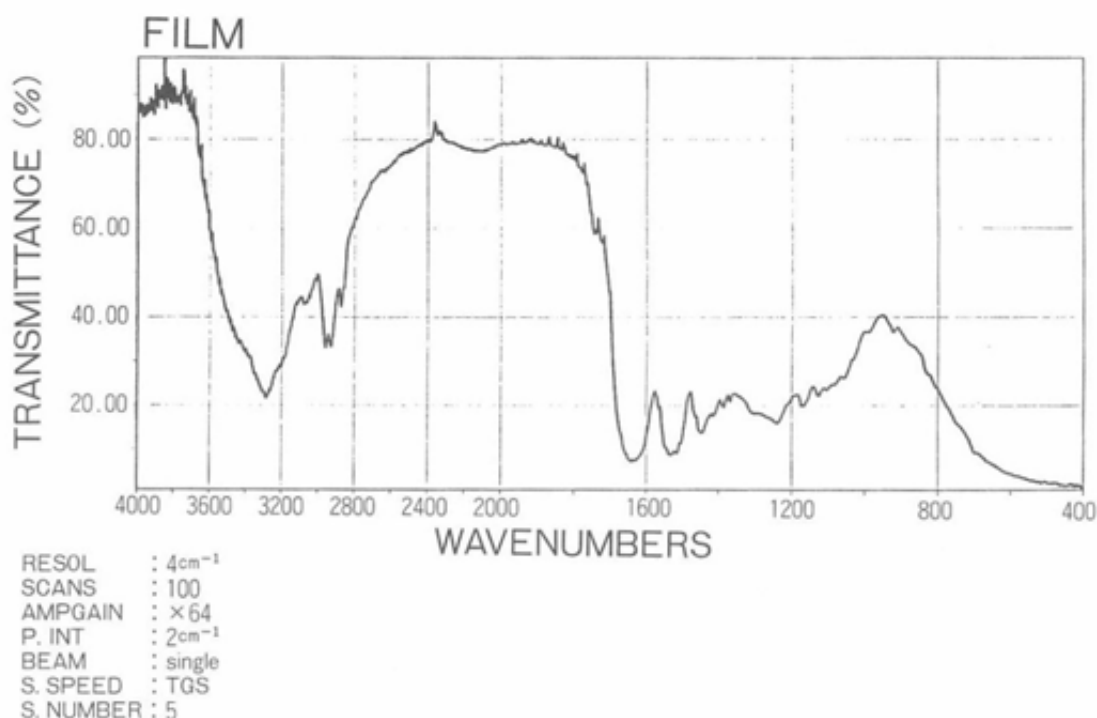


図15 ゼインフィルムのFT-IRスペクトル (ATR法)

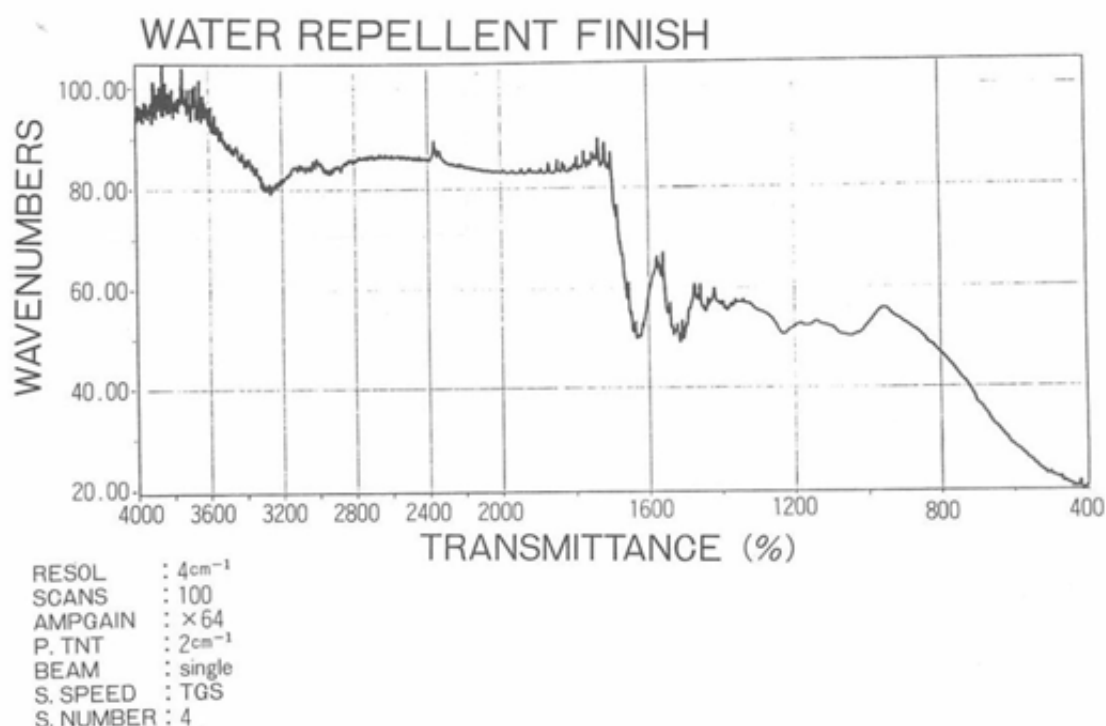


図16 ゼインによるはっ水加工毛織物の
FT-IRスペクトル(ATR法)

表22 はっ水加工毛織物のドライクリーニング
に対する耐久性

試料No.	試料加工条件	ドライクリーニング 試験回数(回)	ΔE*ab	K/S
1	Blank	5	基準色	3.20
		10	基準色	3.15
2	NL → TG	5	1.63	3.25
		10	0.95	3.13
3	NL → TG(GA)	5	2.06	3.08
		10	2.40	3.11
4	NL → TG(MF)	5	3.85	3.20
		10	2.52	3.15

(注1) 染料: Diamira Brilliant Blue R 1g/ℓ

(注2) Zein濃度: 5% (エタノール/水90/10%)

表23 はっ水加工羊毛糸の強伸度

試料	強力(gf)	伸度(%)
Blank	309.2	21.5
NL→TG-K	283.0	24.6
NL→TG-K→Zein	289.9	24.3
NL→TG-K→Zein→GA	276.9	25.4
NL→TG-K→Zein→MF	281.5	25.1
Zein	331.9	25.4
Zein→GA	315.3	27.6

(注1) 試料: 梳毛糸2/48

(注2) 表中の略記号: NL=プロテアーゼNL処理、TG-K=トランスグルタミナーゼ-K処理、Zein=ゼイン蛋白質付与加工、GA=グルタルアルデヒド処理

(注3) 加工条件: ●NL=1%o. w. f., 50℃×30分●TG-K=5%o. w. f., 50℃×30分●Zein=10%o. w. f., 50℃×30分●GA=10%o. w. f., 50℃×10分

4. 結果の考察

4-1 前処理としての酵素処理

以上、昨年度の酵素による羊毛のはっ水加工研究結果⁹⁾をベースに、より高いはっ水性

付与加工を目指して、天然高分子を応用した加工方法の研究を今年度1年間取り組んだ結果を紹介した。得られた結果について順に考察してみると次のようなことがあげ

られる。最初に、酵素単独使用によるはっ水加工結果については、昨年度の研究結果では、最大はっ水度70が限界であった。今年度は再度、前処理条件の検討と最適酵素処理条件について試験した結果、最大はっ水度75が得られた。そこで、この毛織物のはっ水性をさらに向上する目的でいろいろな天然高分子の中から疎水性の高いトウモロコシ蛋白のゼインを選定して試験を進めた。

4-2 はっ水性天然高分子としてのゼイン蛋白

天然物によるはっ水加工における最大の問題点としては、はっ水性の評価とウールへの固着法であった。この点に関しては、従来の方法では仲立ち剤としてバインダーとして樹脂等を用いた加工法が一般的であった。これは、はっ水加工が耐久性も問題となるためさけられないことであった。また、はっ水度も超はっ水加工と称して90~100近い数値の加工が要求されてきた。しかし、高いはっ水度と相反して、極端に羊毛の吸湿性が低下することに基づいて静電気の発生を生じる欠点に伴う等の問題点も含んでいた。しかし、ここで開発した加工法によれば、加工した羊毛の吸湿性低下はわずかであるため、静電気の発生は未加工のウールと大差なく、ホコリ等の汚れが付着する可能性は低いものと思われる。

4-3 ゼイン蛋白の固着と付与加工法

羊毛への付与加工法については、分子量測定結果が20,000以下であったことから、羊毛構造中のCMCを介して羊毛内部への浸透が容易と考えられ、吸尽法とパッド法を採用して比較した。試験結果からは、架橋剤としてイソシアネート系のMFあるいはグルタルアルデヒドを用いれば、いずれの付与加工法

によってもはっ水度85が得られた。このことから、目的に応じて糸あるいは織物の状態でも加工が可能なが明らかになった。この他、被染色布に対してはっ水加工した結果について変色等を調べたが影響はわずかであり、後加工で行っても大きな問題はないと思われる。

4-4 はっ水加工毛織物の性能

はっ水加工毛織物のハイグラルエクスパンション挙動について調べた結果から、ゼインとMF（加工条件No.5）あるいはゼインとグルタルアルデヒド（加工条件No.4）の組み合わせで、未加工毛織物7.4%に対してそれぞれ4.6%、5.0%となって、約30~40%のHE低減化が認められた。一般に、HE率については文献等³⁾から経験的に4~5%が望ましいとされており、ここでは理想的なHE値に近い結果であると思われる。また、通常、ハイグラルエクスパンションは、セット剤を用いて低減化しようとした場合、風合いが硬化したり、シワが固定されるとされ、セットが強いほど大きくなるとされている。

4-5 はっ水加工織物の防縮性

つぎに、はっ水加工織物の防縮性についての試験結果について調べ、洗濯収縮率で評価した結果から、洗濯5回で未加工丸編地の面積収縮率42%に対して架橋剤MFを使用した試料（加工条件No.5）で約3%、洗濯10回の場合は同じく未加工試料の53%に対して架橋剤MFを使用した試料（加工条件No.8）で約8%と7~14分の1に収縮が抑えられることが判明し、効果の高さが確認できた。文献等、天然高分子を用いた今までの報告では、茨城県と花王、群馬大学の共同グループの研究で、羊毛蛋白抽出物によりウールの縮みを減らし

た例⁴⁾や蛋白質を応用した鐘紡の新しい防縮加工法⁵⁾、海外の報告⁶⁾等がある程度できわめて少ない。

ここで得られた結果を考察してみると、つぎのようなメカニズムによると考えられる。羊毛繊維の表面にはキューティクル細胞（スケール）が存在していることは一般に広く知られているが、さらにこのキューティクル細胞は3層構造を成している。最外層は疎水性が強いエピキューティクルといわれ、中層は親水性のエキソキューティクル、下層は親水性のエンドキューティクルと呼ばれる。羊毛繊維が水中で温度と物理的な外力を受けることによってフェルト収縮する原因は、エンドキューティクルが水により膨潤することにより、スケールが立ち上がって絡み合うためである。開発した方法によれば、天然高分子のゼイン蛋白や架橋剤によって最下層の親水性のエンドキューティクルを疎水化することにより、膨潤を抑えることが可能となると考えられる。

4-6 はっ水加工繊維の防しわ性

はっ水加工繊維の防しわ性について調べた結果、未加工繊維の防しわ度153.9%（タテ+ヨコ）に対して加工繊維では、最大N_{0.7}で170.0%（タテ+ヨコ）が得られた他、多くの加工条件で160以上の防しわ性であった。当センターにおける過去の研究例²⁾から、3種類の天然高分子（羊毛ケラチン、絹フィブロイン、コラーゲンの加水分解物で分子量1万以下）による形状記憶加工でいずれも約10%の防しわ度の向上が認められており、ここで用いたゼイン蛋白質の分子量分布について測定した結果でも20,000以下の成分であることが判明したため、羊毛内部への浸透が十分に考えられる。

4-7 SEMによる表面変化の観察像

はっ水加工ウールの表面観察像について比較した結果、ゼインによりはっ水加工したウールの表面は平滑であるが、ふっ素系はっ水剤により加工したウールの表面観察像によれば表面の凹凸が多く、風合いの違いを生じる一因と考えられる。

5. まとめ

以上、天然高分子を加工剤に利用して、はっ水加工を施す技術について研究した結果について述べた。ここでは、はっ水性の高い蛋白質として知られるトウモロコシ蛋白のゼインに注目して加工を行った。さらに、天然物を利用して行う加工法は環境や地球にも優しい加工法となる。また、ここで採用した加工法では、特殊架橋剤を利用しており、一般の架橋剤が樹脂等を利用した防縮性や防しわ性を目的とした加工で、羊毛や綿等の内部の繊維構造中の分子鎖を橋架け結合で結ぶ加工であるのに対して、ここで使用した特殊架橋剤の使用目的は、天然物（はっ水性蛋白質）と羊毛繊維との結合強化のための橋架けを目的としており、蛋白と蛋白を架橋させることが可能な薬剤を選定した。ハイグラルエキスパンションの低減化や防縮性が向上した理由としては、ここで用いたゼイン蛋白の分子量は約19,000で、羊毛表面の他CMC中にも浸透させることが可能である。このため、架橋剤を併用して加工した結果、羊毛スケールの膨潤を非常に強く阻止しているものと考えられるが、これら機能の発現メカニズムについてはもう少し詳しく調べる必要があろうと考えられる。羊毛は、本来ある程度の疎水性を表面のキューティクル細胞に持った繊維であるが、その疎水性メカニズムは今だ解明されない未知の組織構造が存在するものと考えられ

る。これと関連した最近の研究例として、第9回国際羊毛研究会議⁹⁾でもケラチン繊維の疎水性は、キューティクル中の共有結合脂肪酸(f層)に起因しており、これはパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸と主要成分である18-MEA(メチルイコサン酸)から成るとの報告、その他¹⁰⁾もあり、近い将来、これらの研究を参考に別の天然物を利用した加工が可能になるかも知れない。今後、繊維関係への天然高分子や酵素等バイオ応用加工の採用が広がるものと考えられ、これらの研究開発の重要性や必要性はさらに高まるものと思われる。本研究により、羊毛の機能を高めるための環境や地球に優しい加工法が盛んになり、関連企業の発展に貢献できることを願っている。

謝辞

本研究の遂行にあたって、蛋白質のアミノ酸測定と電気泳動分析に際し、結果の解析についてご助言を賜った天野製薬(株)中央研究所

の平野賢一氏並に安藤裕康氏のご好意に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 北野ら：テキスタイル&ファッション，Vol.12，No.5，216～227（1995）
- 2) 北野ら：テキスタイル&ファッション，Vol.9，No.9，254～282（1992）
- 3) 改森：加工技術，28，558～559（1993）
- 4) 日経産業新聞：1996年1月11日
- 5) 染織経済新聞：1996年3月27日
- 6) H.L.Needles：Text.Res.J.，40，771（1970）
- 7) A.Hesse，H.Thomas，H.Höcker：Text.Res.J.，65，371～378（1995）
- 8) The 9th International Wool Textile Research Conference，28th June -5th July 1995 Biella，Italy
- 9) D.T.Peel et al：Text.Res.J.，65，58～59（1995）