

次世代ウールに関する研究

柔軟・高光沢糸の開発

北野道雄、橋本貴史、山本周治

要 旨

80年代末に出現した「新合繊」などの新素材に対抗して、ウール業界においても今までにない新しい機能性を持ったウールが多く開発された。そこで、これらの加工技術を応用して、柔軟性と光沢、形状記憶性に優れた中繊度ウール糸を開発する方法について研究し、あわせて加工した糸の各種性能を評価した。

柔軟性と光沢付与、形状記憶加工には酵素や天然高分子等の天然加工剤を用いることにより、人や環境にも優しい加工法を採用した。このうち酵素には先の研究¹⁾²⁾³⁾で羊毛への改質効果が認められた中性プロテアーゼを用い、天然高分子には形状記憶機能の高い羊毛ケラチンや絹フィブロイン、コラーゲンの加水分解物を用いた。⁴⁾ 酵素処理と天然高分子付与加工により得られた羊毛糸の性能は、伸長復元率、引張試験機を用いた伸長弾性率、伸長エネルギー、強伸度等の測定値により比較した。また、編地を編成して、KESによる圧縮特性を調べた他、光沢についても光沢度で比較した。この結果、優れた柔軟性と光沢、形状記憶性が付与できる加工条件が明らかになった。さらに、超音波処理装置を利用した加工方法についても検討した結果、効果的な処理法であることが確認できた。

1. はじめに

近年、繊維加工に求められる特徴には、高い機能ばかりかエコロジーにも注目する必要がある。とりわけ、ウールや綿等の天然繊維業界では、人や環境に優しい加工あるいは地球に優しい加工を目差して各種の天然物の利用が試みられている。そこで、酵素を利用したバイオ加工による羊毛改質法と天然高分子を利用した形状記憶加工を応用することにより、柔軟で高光沢を持った高機能性次世代ウールを開発する研究を行ったので報告する。

2. 実験方法

2-1 試 料

梳毛糸 2/48 (市販品)

2-2 天然高分子、酵素及び薬剤等

天然高分子

JIS L0803染色堅ろう度試験用添付白布
毛及び絹 (14目付相当)

上記2種の試料布を出発原料として、これらを溶解して、羊毛ケラチン及び絹フィブロインを得た。

コラーゲン加水分解物 PA-10L (株ニッピ)

酵 素

天然高分子の加水分解及び羊毛改質は、下記の市販酵素により行った。

プロテアーゼN、プロテアーゼNL

プロテアーゼS、プロテアーゼP3

プロテアーゼP6 (以上全て天野製薬株)

薬 剤 等

チオグリコール酸アンモニウム (50%in water)、アスコルビン酸、過酸化水素水 (35%)、臭素酸ナトリウム、2-メルカプトエタノール、尿素、塩化カルシウム、水酸化カリウム、塩化ナトリウム

D. C. C. A. (ハイライト60G=ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム (日産化学工業株)、亜硫酸水素ナトリウム、シリコン系柔軟剤 (シルコート EX-G (松本油脂製薬株)、過硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム (試薬は全て特級)

セルロース透析膜

スペクトラポア3,500 (分画分子量: 3,500) (Spectrum社)

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 (大洋工業株) を用いて、酵素処理及び天然高分子付与加工、天然高分子加水分解処理等を行った。

チーズ染色機

HUHT250/1300型 (株日阪製作所)

超音波処理装置

超音波発振器GSD-300T

超音波照射部GSD-300

(以上、株エスエムテー)

恒温水槽

デジタル恒温水槽NTB-221型 (東京理化学工業株)

変角光沢計

デジタル変角光沢計UGV-5D型 (スガ試験機株)

測色機

カラーセブン分光光度計 (倉敷紡績株)

走査電子顕微鏡 (SEM)

T330型 (日本電子株)

遠心脱水機

SYK-5000-15A型 (株三陽理化学器械製作所)

風合い計測装置

KES-FB3 (圧縮試験機) (カトーテック株)

引張試験機(1)

オートグラフAG-500A型 (株島津製作所)

引張試験機(2)

全自動糸強力試験機 (ST-2000型) (敷島紡績株)

全自動真空熱処理機

AV型 (株芦田製作所)

乾熱処理装置

ヤマトファインオープン DF-41型 (ヤマト科学株)

試験筒編機

FAK試験用丸編機 (Lawson-Hemphill社)

木管ワインダー (株共立機械)

2-3-1 試験条件① (試料羊毛糸の前処理または後処理条件)

天然高分子付与加工に供した羊毛糸は、光沢と柔軟性を付与する目的で前・後処理を併用した酵素処理を行った。前処理と後処理条件を表1(a)に示した。これらの処理は全てチーズ染色機を利用してチーズ状で行った。

処理条件としては、湯洗い等の前処理なしで、浴比1:20、所定の温度、時間処理した。なお、処理液はin-out 4分、out-in 2分で循環させた。

2-3-2 試験条件② (酵素処理条件)

酵素処理は、昭和63年度~平成2年度の研究^{1) 2) 3)}を参考に起源の異なる3種の中性プロテアーゼを用いた。酵素名と処理条件を表2に示した。酵素処理についても一部を除い

表1(a) 羊毛酵素処理前・後処理酸化・還元
処理条件

処理No.	処理方法	備考
還元	1 アスコルビン酸 5%o.w.f. 60℃×30分処理 浴比 1:20	略記号A・A 前処理の場合は 水洗なしで 酵素処理
	2 チオグリコール酸アンモニウム (50% in water) 2%o.w.f. 30℃×30分処理 浴比 1:20	略記号T・A 前処理の場合は 水洗なしで 酵素処理
酸化	3 過酸化水素水(35%) 20g/ℓ ピロリン酸ナトリウム 2g/ℓ アンモニア水 1g/ℓ 60℃×30分処理 浴比 1:20	略記号H・P
	4 臭素酸ナトリウム 5%o.w.f. 60℃×30分処理 浴比 1:20	略記号H・P

てチーズ染色機によりチーズ状で行った。

処理条件としては、浴比1:20、所定の温度、時間処理した。なお、処理液はin-out 4分、out-in 2分で循環させた。

表2 羊毛酵素処理条件

酵素名称	起 源	処理温度 (℃)	pH	処理時間 (Hr)
プロテアーゼ NL	Bacillus Subtilis	50	7.0	2
プロテアーゼ P3	Aspergillus melleus	50	7.0	2
プロテアーゼ P6	Aspergillus melleus	50	7.0	2

(注1) 試料：梳毛糸 2/48

(注2) 酵素使用量：プロテアーゼNL 37.5%o.w.f.

プロテアーゼP3 5%o.w.f.

プロテアーゼP6 5%o.w.f.

(P3: 3万単位/g, P6: 6万単位/g)

(注3) 酵素処理：振とう培養機150r.p.m./分(施回振とう)

(注4) 酵素失活：90℃×15分

2-3-3 試験条件③(天然高分子の分離 精製及び加水分解条件)

酵素処理を施した羊毛糸に付与加工した天然高分子については、平成3年度の研究⁴⁾に検討を加え、既報⁴⁾の方法で溶解並びに加水分解を行った羊毛ケラチン加水分解物(略記号: Wool K.)と絹フィブロイン加水分解物(略記号: Silk F.)を用いた。また、コラーゲン加水分解物については市販品のPA-10 L(株ニッピ)をそのまま付与加工に供した(略記号: Colla.)。

2-3-4 試験条件④(酵素失活効果試験 条件)

酵素処理が完了した後、酵素の働きを止める目的で一般に失活処理を行うが、ここでは3種の方法による効果を比較検討した。表3に各処理条件を示した。なお、表中の酵素の活性測定については、Casein-Folin法を準用した。

表3 羊毛酵素処理失活試験条件

酵素種類と失活条件			
試料No.	プロテアーゼNL	試料No.	プロテアーゼP3
1	Blank (失活処理なし)	11	Blank (失活処理なし)
2	加熱法 (90℃×15分)	22	加熱法 (90℃×15分)
3	pHショック法 (pH 2→pH 7)	33	pHショック法 (pH 2→pH 7)
4	キレート剤法 (EDTA・2 Na)	44	キレート剤法 (EDTA・2 Na)

(注1) 酵素処理条件：試料=梳毛糸 2/48、浴比=1:20、
温度=50℃、時間=2時間

酵素処理装置：振とう培養機(施回振とう150回/分)

酵素使用量：プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.

プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) pHショック法：pH2.0=1N HCl、pH7.0=1N、
0.1N NaOH

処理方法：pH2.0=50℃×30分処理

(注3) キレート剤法：キレート剤=C₁₀H₁₁N₂Na₂O₈・2H₂O、
添加量=0.01mol/ℓ

処理方法：50℃×30分処理

(プロテアーゼ活性測定法)

ミルクカゼイン(メルク社製)0.75%を基質として、37℃で反応させ、0.2M トリクロロ酢酸可溶性画分をフォーリン試薬で発色させ、660nmの吸光度を測定することによって活性を算出した。

活性算出法：

1単位とは、本試験法条件下で60分間にロ液1ml中にチロシン100ugに相当する660nmの発色物を生成させる活性。

2-3-5 試験条件⑤(天然高分子付与加 工条件)

酵素処理の完了した羊毛糸に対して、柔軟性や光沢度の向上と形状記憶性付与を目的に、

天然高分子の付与加工を行った。開発フローの全体図を図1に示した。天然高分子付与加工は、振とう培養機を利用して綿状の試料(20g)に対して行った。また、付与加工後の熱処理はスチームによる湿熱で行った。(加工工程フロー：図3)

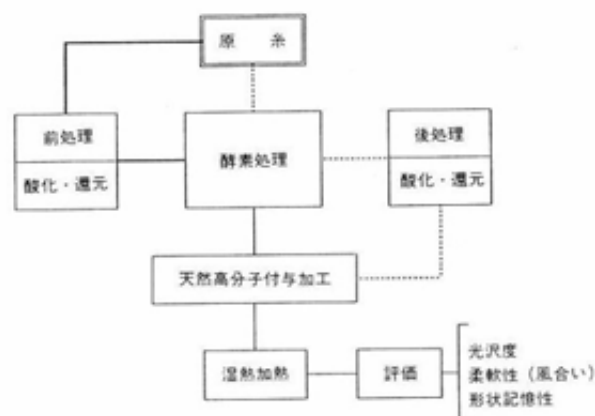


図1 柔軟・高光沢羊毛開発フロー

2-3-6 試験条件⑥(超音波処理条件：酵素処理)

超音波処理装置を用いた酵素処理は、デジタル恒温水槽中へ入れた試料羊毛糸(綿状：

20g)を酵素液に浸した三角フラスコの近くへ、超音波発振器から導いた超音波照射部を投入することにより行った(図2)。発振器出力は300W固定とし、同調は自動モードで行った。(加工工程フロー：図3)

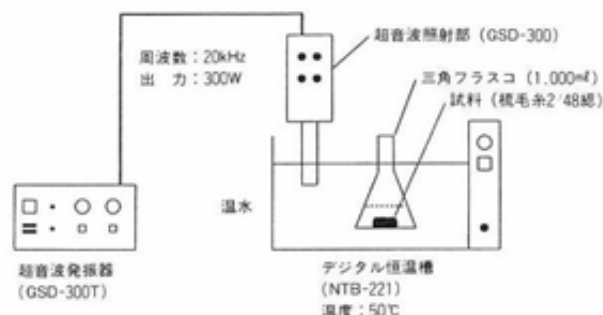


図2 超音波処理装置構成概要

2-3-7 試験条件⑦(超音波処理条件：天然高分子付与加工)

超音波処理装置を用いた天然高分子付与加工は、2-3-6の酵素処理に準じて同様の方法で行った。発振器出力は300W固定とし、同調は自動モードで行った。

(加工工程フロー：図3)

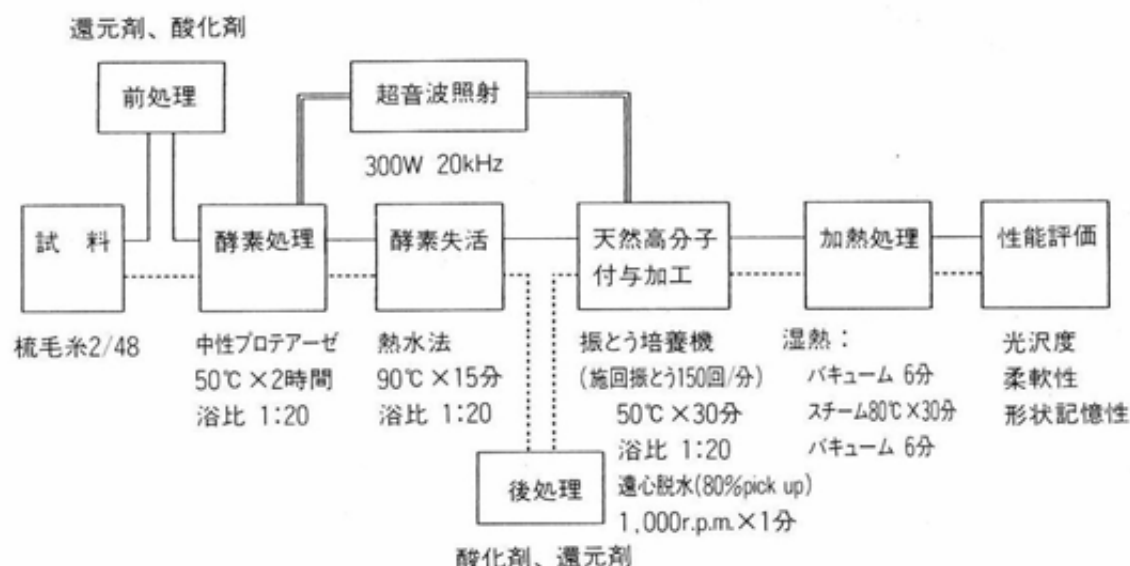


図3 柔軟・高光沢糸加工工程フロー

2-3-8 試験条件⑧(高度脱スケール加工試験条件)

前述の前・後処理と酵素処理を併用する加

工において、より高い光沢と柔軟性を付与する目的で高度な脱スケール加工を試みた。方法は、チオグリコール酸アンモニウムによる

表 1(b) 高度脱スケール加工法レサイブ

酸 化 剤 種 類		処 理 法	
D. C. C. A. (ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム) ($C_2Na(NCO)_3$)	酸 化 処 理	D. C. C. A. (ハイライト 60G) 3%o.w.f. 塩化ナトリウム 20%o.w.f. 非イオン活性剤 (センカノールSK) 0.1g/ℓ pH5.0 酢酸ナトリウム 0.5g/ℓ 酢酸 0.2g/ℓ 溶 比 1 : 20 50°C×20分処理	
	脱塩素 処 理	亜硫酸ナトリウム ($NaHSO_3$) 10%o.w.f. 溶 比 1 : 20 50°C×10分処理	
	必要に 応じて	黄 変 漂 白 過酸化水素 (35%) 50g/ℓ 溶 比 1 : 20 50°C×30分処理	
モノ過硫酸 (H_2SO_5)	モノ過 硫酸液 調 製	硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2S_2O_8$) 500g/ℓ 硫 酸 100g/ℓ 溶 比 1 : 20	
	酸 化 処 理	モノ過硫酸液 1g/ℓ 溶 比 1 : 20 50°C×30分処理	
	中 和 処 理	亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 30g/ℓ 溶 比 1 : 20 50°C×15分処理	
過酸化水素 (従来法)	酸 化 処 理	過酸化水素 (35%) 20g/ℓ ピロリン酸ナトリウム 2g/ℓ アンモニア水 1g/ℓ 溶 比 1 : 20 60°C×30分処理	

(注1) モノ過硫酸法：参考レサイブ

還元前処理に続いて酵素処理を行う。この後過酸化水素やD. C. C. A等を用いて酸化処理を施すもので、加工条件を表1(b)に示した。

2-3-9 試験条件⑨ (柔軟剤付与加工条件)

天然高分子を付与加工した後、一部の試料に対しては、風合改良の目的でアミノ変性タイプのシリコン系柔軟剤を付与加工した。加工条件は、柔軟剤濃度を4%o. w. f.、溶比1:20、40°Cで20分処理して吸尽させる方法をとった。

2-4 試料評価法

前処理や後処理条件、酵素種類、天然高分子等を組み合わせて得た試料羊毛糸に対して、

光沢や形状記憶性、風合い特性等を評価するため、つぎのような試験法と試験条件により処理効果を調べた。

2-4-1 光 沢

光沢の比較は、数値化するためデジタル変角光沢計を用いてJISZ8741により行った。鏡面光沢度測定は、試料面の光沢の違いによって、測定角度20°、45°、60°、75°、85°等が用いられているが、ここでは試料がつや消し面の繊維であることから、45°、60°、75°で測定した。45°と60°については高感度モードでも測定した。なお、測定時の試料形態は総状とFAK試験筒編機で編成した丸編地の2種とした。

2-4-2 測色条件

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、C光源下のX、Y、Zを求め、 L^* 、 a^* 、 b^* 、色差 ΔE^*ab 、白色度、黄変指数を算出した。

白色度(W_R 、 W_H)については次の2法により求めた。

白色度(W_R)：JIS L 1015D (特定吸収波長法)により、波長470nmの標準白板に対する反射率R(%)を測定し、このRの値で白さを表した。

白色度(W_H)：JIS L 1013 7.20. C法(ハンターの方法)によって求めた。 L 、 a 、 b は三刺激X、Y、Z

から、次の式により算出した。

$$L = 100Y^{1/2}$$

$$a = 175(1.02X - Y)/Y^{1/2}$$

$$b = 70(Y - 0.8472)Y^{1/2}$$

$$\text{白色度} = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

黄変指数(YI)は、JIS L 1081 5.14D法により次の式から算出した。

$$YI = \frac{R_{650} - R_{425}}{R_{550}} \times 100$$

ここで、 R_{425} ：波長425nmにおける反射率

R_{550} ：波長550nmにおける反射率

R_{650} ：波長650nmにおける反射率

2-4-3 形状記憶性等評価試験

形状記憶性や強伸度について評価するため、羊毛糸の持つ以下の物性値の大小を評価指標とした。

(1) 伸長復元率

JIS L 1090 5.7A法及びJIS L 1096 6.14.2B-1法を準用して、一定荷重を加えた後の復元率(回復率)を測定し

た。(測定概念図：図4)

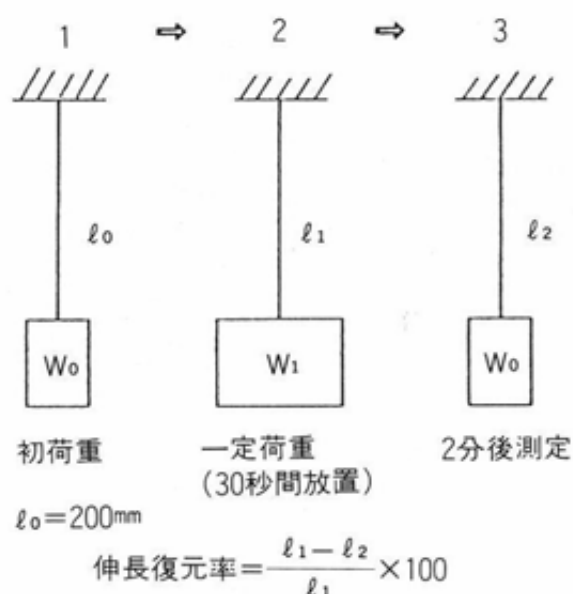


図4 伸長復元率試験概念図

(2) 伸長弾性率

JIS L 1095 7.12.1A法により、一定伸び(5%)を糸に与えた後の回復性を測定した。(測定概念図：図5)

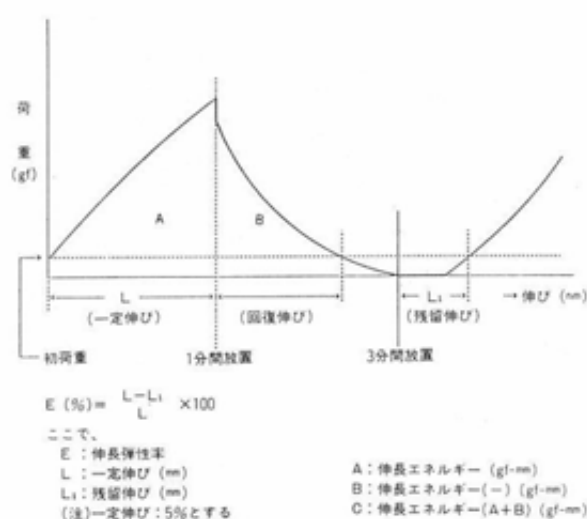


図5 伸長弾性率試験概念図

(3) 伸長エネルギー

JIS L 1095 7.12.1A法により、伸長弾性率を測定した時の応力-伸びの記録チャート上の面積を表し、伸長時と回復時のエネルギー和から求めた。(測定概念図：図5)

(4) 強伸度試験

JIS L 1095 7.5.1 (定速伸長型)による。

2-4-4 柔軟性評価試験

加工した糸の柔軟性については、FAK試験筒編機で編成した丸編地をKES-FBシステムのFB3により圧縮特性を調べて評価した。

2-4-5 柔軟・高光沢加工羊毛糸の油脂分測定

JIS L 1081 5.2法により、ジエチルエーテル抽出油分を重量で求めた。

3. 試験結果

3-1 酵素処理試験

3-1-1 羊毛酵素処理とpH変化

羊毛を酵素処理する場合、処理浴中のpH管理は酵素活性維持のため大切な要因となる。

このため、2種類の水（蒸留水、井戸水）についてpH変化を調べた。結果は表4～5のとおりで、2種の酵素とも至適pHの範囲内の変化であり、緩衝液とする必要はないと考えられる。

表4 羊毛酵素処理とpH変化

処 理 時 間	処 理 液 pH	
	蒸 留 水	井 戸 水
酵素添加前、試料投入前	7.15	7.42
酵素添加	6.35	6.60
試料投入 0分	6.36	7.01
" 30分	6.93	7.28
" 60分	6.83	7.21
" 90分	6.74	7.17
" 120分	6.67	7.06

(注1) 試料：梳毛糸 2/48

(注2) 酵素：プロテアーゼN 5%o.w.f.

(注3) 酵素処理条件：温度=50℃、浴比=1:20
処理装置=振とう培養機（施回振とう150回/分）

表5 羊毛酵素処理によるpH変化

酵 素 種 類	プロテアーゼNL	プロテアーゼP3	プロテアーゼNL	プロテアーゼP3
用 水 種 類	蒸 留 水 (pH 7) 7.04		緩 衝 液 (pH 5) 5.25	
酵素添加 5分後	5.41	6.81	5.25	5.13
試料投入後 0分	6.23	8.05	5.16	5.10
" 30分	6.46	6.86	5.24	5.12
" 60分	6.09	6.70	5.20	5.13
" 120分	6.50	7.64	5.36	5.21
Blank (酵素無添加)	7.55		5.18	
重量減少率(%) (120分処理後)	1.62	1.01	1.11	1.01

(注1) 試料：梳毛糸 2/48

(注2) 酵素処理条件：温度50℃、浴比=1:20

処理装置=振とう培養機（施回振とう150回/分）

酵素使用量=プロテアーゼNL 37.5%o.w.f.、プロテアーゼP3 5%o.w.f.

(注3) 緩衝液=pH 5 (CH₃COOH、CH₃COONa)

3-1-2 酵素失活効果試験

前述（2-3-4）の処理条件で失活効果を比較したところ、表6の結果であった。このことから、以後の酵素処理においてはすべて熱水による加熱法を採用した。

3-1-3 酵素処理による羊毛の光学特性値

羊毛を酵素処理した場合、光沢や白色度の向上効果について報告があるため、これらを数値比較した。結果は、表7のとおりであっ

表6 羊毛酵素処理後の失活方法と失活効果

処理条件	酵 素 種 類			
	プロテアーゼN	残存率%	プロテアーゼP3	残存率%
原 液	5%o.w.f.	100	5%o.w.f.	100
未 失 活	無処理	4.00	無処理	4.80
加 熱 法	90℃×15分	0.00	90℃×15分	0.40
pH処理法	pH 2→pH 7	0.00	pH 2→pH 7	0.70
キレート剤法	EDTA・2Na	0.15	EDTA・2Na	2.70

(注1) pH 2=1N HCl、pH 7=0.1N NaOH

(注2) pH処理法：pH 2=50℃×30分処理

(注3) EDTA・2Na=エチレンジアミン4

酢酸二ナトリウム二水和物

使用量：0.01mol/ℓ、50℃×30分処理

表7 羊毛酵素処理における光学特性比較

酵 素	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	Y I	W _R	W _H
Blank	85.72	-0.68	13.30	基準色	43.53	60.16	77.90
プロテアーゼNL	85.06	-0.91	13.15	0.71	41.40	58.80	77.33
プロテアーゼP3	85.36	-0.78	12.24	1.12	39.32	59.95	78.05
プロテアーゼP6	86.82	-0.85	13.48	1.13	42.79	62.14	78.81

(注1) 酵素使用量: NL=37.5%o.w.f.、P3、P6=5%o.w.f.

(注2) プロテアーゼP3=3万単位、プロテアーゼP6=6万単位

(注3) 処理条件: pH7、50°C×30分、振とう培養機(150回/分)

表8 羊毛酵素処理における光学特性比較(1)

前処理条件		酵 素	L*	a*	b*	ΔE^{*ab}	Y I	W _R	W _H
還 元 剤	A・A	プロテアーゼ NL	86.45	-0.47	16.27	2.11	48.18	58.85	77.05
	T・A		86.67	-0.77	13.18	1.01	41.30	61.72	78.83
	A・A	プロテアーゼ P3	86.23	-0.09	16.97	2.88	50.05	57.87	76.52
	T・A		86.75	-0.79	13.03	1.16	40.25	61.82	78.98
酸 化 剤	H・P	プロテアーゼ NL	89.10	-0.50	11.30	3.80	35.44	67.26	82.05
	S・B		86.07	-0.74	13.31	1.01	41.65	60.31	78.23
	H・P	プロテアーゼ P3	89.59	-0.54	10.68	4.59	33.52	68.78	82.83
	S・B		85.85	-0.69	14.04	0.79	43.36	59.37	77.65
Blank		——	86.62	-0.62	14.17	基準色	45.19	61.15	78.29

(注1) 酵素使用量: プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.、プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

表9 羊毛酵素処理における光学特性比較(2)

酵 素	後処理条件		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	Y I	W _R	W _H
プロテアーゼ NL	還 元 剤	A・A	84.07	2.96	15.96	4.80	58.26	53.47	75.12
		T・A	86.12	-0.73	12.01	1.75	38.65	59.83	78.90
プロテアーゼ P3		A・A	84.72	2.25	15.37	3.67	54.49	55.00	76.05
		T・A	86.14	-0.68	12.46	1.29	39.81	59.49	78.70
プロテアーゼ NL	酸 化 剤	H・P	87.94	-0.94	11.74	2.60	35.97	63.38	80.72
		S・B	85.92	-0.74	13.08	0.78	41.33	58.58	78.19
プロテアーゼ P3		H・P	88.86	-0.52	10.75	3.93	34.56	66.02	82.12
		S・B	85.74	-0.76	13.64	0.59	42.22	57.65	77.75
Blank	—		86.62	-0.62	14.17	基準色	45.19	61.15	78.29

(注1) 酵素使用量: プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.、プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

た。さらに、酸化剤や還元剤による前処理や後処理による違いについても比較し、表8、表9に示した。

3-1-4 酵素処理羊毛の強伸度特性

酵素により羊毛を改質する場合に、風合いの変化に伴って弱干の強力や伸度の減少を伴う。強伸度の減少を測定したところ表10の結果であった。

表10 酵素処理羊毛の強伸度比較

酵 素 種 類	強 力 (gf)	伸 度 (%)
Blank	349.2	25.0
プロテアーゼ NL	274.3	19.6
プロテアーゼ P3	313.3	22.3
プロテアーゼ P6	304.6	20.3

(注1) 試験回数：50回

表11 酵素処理羊毛糸の風合い特性値 (圧縮特性)

No.	前処理	酵素種類	後処理	LC —	WC gf·cm/cm ²	RC %	TO mm	TM mm
1	—	—	—	0.364	0.588	43.0	1.913	1.271
2	—	NL	—	0.354	0.600	43.1	1.893	1.215
3	H·P	NL	—	0.408	0.447	43.0	1.612	1.173
4	—	NL	H·P	0.400	0.510	42.7	1.748	1.238
5	S·B	NL	—	0.386	0.704	43.7	2.046	1.314
6	—	NL	S·B	0.366	0.548	43.6	1.858	1.258
7	A·A	NL	—	0.373	0.496	45.2	1.764	1.231
8	—	NL	A·A	0.373	0.584	45.0	1.910	1.282
9	T·A	NL	—	0.355	0.667	44.5	2.028	1.276
10	—	NL	T·A	0.389	0.603	43.5	1.896	1.275
11	—	P3	—	0.360	0.683	41.9	2.033	1.273
12	H·P	P3	—	0.426	0.470	43.7	1.683	1.242
13	—	P3	H·P	0.400	0.564	40.2	1.841	1.276
14	S·B	P3	—	0.360	0.611	44.7	1.973	1.294
15	—	P3	S·B	0.350	0.548	43.8	1.930	1.302
16	A·A	P3	—	0.356	0.603	45.1	1.958	1.279
17	—	P3	A·A	0.367	0.590	45.6	1.888	1.244
18	T·A	P3	—	0.364	0.741	44.6	2.155	1.342
19	—	P3	T·A	0.378	0.733	44.4	2.086	1.308
20	—	P6	—	0.377	0.681	44.9	2.023	1.300

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3、P6=プロテアーゼP6

(注2) A·A=アスコルビン酸、T·A=チオグリコール酸アンモニウム

H·P=過酸化水素、S·B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：平編 (FAK試験筒編機)

(注4) KES測定条件：平編2層

3-1-5 酵素処理羊毛の風合い特性値

をFAK試験筒編機により編成した丸編地で行った(表11)。

酵素処理羊毛の風合い変化を、KES-FBシステムを用いて計測した。測定は、試料系

表12 天然高分子付与酵素処理羊毛の光学特性比較(1)

前処理条件		酵素	天然高分子	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	Y I	W _R	W _H
還元剤	A・A	NL	Wool K	84.24	-0.73	13.46	2.55	42.18	56.88	76.43
			Silk F	85.09	-0.76	14.67	1.91	44.85	57.76	76.66
			Colla	84.78	-0.81	16.27	2.11	44.60	57.23	76.41
	T・A		Wool K	85.40	-0.96	11.81	2.43	37.88	60.33	78.28
			Silk F	85.41	-0.93	11.39	2.77	36.72	60.49	78.47
			Colla	86.00	-0.96	12.75	1.34	40.28	60.79	78.41
	A・A	P3	Wool K	84.58	-0.44	15.06	2.55	46.05	56.33	76.03
			Silk F	83.84	-0.50	14.88	3.13	45.75	55.16	75.43
			Colla	83.91	-0.56	14.60	2.98	45.05	55.43	75.61
	T・A		Wool k	85.79	-0.88	12.19	1.89	38.34	60.64	78.48
			Silk F	85.65	-0.91	12.05	2.08	37.83	60.49	78.41
			Colla	85.56	-0.99	11.89	1.16	37.56	60.48	78.39
酸化剤	H・P	NL	Wool k	88.28	-0.64	10.52	3.59	33.29	66.25	81.69
			Silk F	86.48	-0.82	9.86	3.93	31.94	63.36	80.22
			Colla	88.02	-0.66	10.33	3.67	33.06	65.99	81.54
	S・B		Wool K	85.12	-0.95	12.35	2.21	39.31	59.40	77.76
			Silk F	84.54	-0.95	12.16	2.79	38.82	58.45	77.27
			Colla	86.07	-1.01	13.61	2.07	39.84	59.24	77.62
	H・P	P3	Wool K	87.14	-0.66	9.60	4.20	31.32	64.79	81.02
			Silk F	87.33	-0.66	10.08	3.74	32.34	64.76	80.98
			Colla	88.14	-0.73	9.76	4.24	31.38	66.64	81.92
	S・B		Wool K	83.52	-0.91	12.26	3.60	39.52	56.49	76.23
			Silk F	84.01	-0.89	12.10	3.25	39.03	57.53	76.79
			Colla	84.94	-0.91	12.71	2.15	40.26	58.80	77.42
Blank	NL	Wool K	85.53	-0.89	12.56	1.76	39.61	59.99	78.07	
		Silk F	84.12	-0.88	12.24	3.08	39.47	57.65	76.84	
		Colla	85.67	-0.89	12.45	1.75	39.17	60.25	78.25	
	P3	Wool K	83.92	-0.74	11.88	3.43	38.80	57.48	76.80	
		Silk F	85.92	-0.77	12.60	1.46	39.97	60.70	78.42	
		Colla	85.87	-0.75	12.40	1.65	39.48	60.67	78.46	
	*****	*****	86.62	-0.62	14.17	基準色	45.19	61.15	78.29	

(注1) 酵素使用量：プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.、プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) 天然高分子付与量：5%o.w.f.

(注3) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

表13 天然高分子付与酵素処理羊毛の光学特性比較(2)

酵素	後処理条件		天然高分子	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	YI	W _R	W _H
NL	還元	A・A	Wool K	85.59	0.82	15.07	2.29	48.97	57.96	76.98
			Silk F	85.96	0.53	15.08	1.98	48.04	58.69	77.30
			Colla	85.75	0.64	15.23	2.23	48.75	58.16	77.05
		T・A	Wool K	86.44	-0.78	12.06	1.49	38.15	61.89	79.17
			Silk F	86.22	-0.80	12.54	1.08	39.67	61.26	78.73
			Colla	85.90	-0.85	12.96	0.96	40.80	60.47	78.22
	P3	A・A	Wool K	86.38	0.30	15.24	1.92	47.63	59.34	77.57
			Silk F	86.16	0.23	14.82	1.57	46.75	59.26	77.60
			Colla	85.51	0.41	14.71	1.86	46.97	58.11	77.09
		T・A	Wool K	86.36	-0.81	13.02	0.62	40.79	61.27	78.63
			Silk F	86.65	-0.75	12.60	0.95	39.68	62.00	79.11
			Colla	86.62	-0.78	13.10	0.49	40.88	61.60	78.82
NL	酸化	H・P	Wool K	88.30	-1.07	12.49	2.07	37.47	65.44	80.63
			Silk F	88.67	-0.97	12.77	2.06	38.07	65.78	80.81
			Colla	88.89	-0.95	12.58	2.52	37.85	66.40	81.11
		S・B	Wool K	86.18	-0.74	13.24	0.54	41.50	60.69	78.36
			Silk F	86.58	-0.80	13.32	0.33	41.31	61.38	78.67
			Colla	86.22	-0.74	13.19	0.54	41.28	60.73	78.42
	P3	H・P	Wool K	89.03	-0.64	11.01	3.51	34.77	67.63	82.13
			Silk F	89.07	-0.70	11.18	3.42	34.86	67.56	82.07
			Colla	88.78	-0.71	11.09	3.28	34.94	67.14	81.85
		S・B	Wool K	86.39	-0.61	12.83	0.73	40.11	61.14	78.77
			Silk F	86.25	-0.71	13.09	0.57	40.54	60.68	78.50
			Colla	86.21	-0.78	13.30	0.51	41.03	60.52	78.35
NL	Blank		Wool K	85.53	-0.89	12.56	1.76	39.61	59.99	78.07
			Silk F	84.12	-0.88	12.24	3.08	39.47	57.65	76.84
			Colla	85.67	-0.89	12.45	1.75	39.17	60.25	78.25
			Wool K	83.92	-0.74	11.88	3.43	38.80	57.48	76.80
			Silk F	85.92	-0.77	12.60	1.46	39.97	60.70	78.42
			Colla	85.87	-0.75	12.40	1.65	39.48	60.67	78.46
	P3			86.62	-0.62	14.17	基準色	45.19	61.15	78.29

(注1) 酵素使用量：フロテアーゼNL=37.5%o.w.f.、フロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) 天然高分子付与量：5%o.w.f.

(注3) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

3-2 天然高分子付与加工試験

3-2-1 天然高分子付与加工羊毛の光学特性値

羊毛糸を酵素処理した後、天然高分子を付

与加工し、各種の光学特性値を分光光度計により測色して求めた。結果は表12、表13のとおりであった。

表14 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (45°—45°)(高感度)

No.	前処理	酵素種類	後処理	光 沢 度 (Gs)			
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類			
				Wool K.	Silk F	Colla.	Blank
1	—	—	—	4.5	4.4	4.3	4.3
2	—	NL	—	4.5	4.3	4.3	4.3
3	H・P	NL	—	4.8	4.8	4.8	4.8
4	—	NL	H・P	4.9	4.9	4.9	4.7
5	S・B	NL	—	4.3	4.4	4.4	4.6
6	—	NL	S・B	4.7	4.7	4.8	4.5
7	A・A	NL	—	4.3	4.4	4.3	4.4
8	—	NL	A・A	4.7	4.6	4.6	4.3
9	T・A	NL	—	4.9	4.9	4.7	4.8
10	—	NL	T・A	4.7	4.6	4.7	4.7
11	—	P3	—	4.5	4.4	4.4	4.5
12	H・P	P3	—	4.9	4.8	4.8	4.8
13	—	P3	H・P	4.9	4.8	4.9	4.5
14	S・B	P3	—	4.7	4.4	4.4	4.6
15	—	P3	S・B	4.6	4.5	4.6	4.5
16	A・A	P3	—	4.4	4.2	4.3	4.5
17	—	P3	A・A	4.5	4.5	4.6	4.4
18	T・A	P3	—	4.9	4.9	4.8	4.8
19	—	P3	T・A	4.6	4.6	4.5	4.6

(注1) P・NL=プロテアーゼNL、P・3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：総糸

(注4) 入射光方向：総糸と平行方向

3-2-2 天然高分子付与加工羊毛の光沢
酵素処理羊毛糸に天然高分子を付与加工し、

総状あるいは丸編地の状態で光沢度を測定した。結果を表14～表20に示した。

表15 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (60°-60°) (高感度)

No.	前処理	酵素種類	後処理	光 沢 度 (Gs)			
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類			
				Wool K.	Silk F.	Colla.	Blank
1	—	—	—	2.3	2.2	2.3	2.3
2	—	NL	—	2.6	2.6	2.7	2.6
3	H・P	NL	—	2.6	2.6	2.6	2.6
4	—	NL	H・P	2.7	2.7	2.8	2.7
5	S・B	NL	—	2.7	2.7	2.7	2.7
6	—	NL	S・B	2.7	2.7	2.7	2.7
7	A・A	NL	—	2.6	2.6	2.4	2.5
8	—	NL	A・A	2.6	2.6	2.7	2.2
9	T・A	NL	—	2.8	2.8	2.7	2.5
10	—	NL	T・A	2.7	2.6	2.7	2.7
11	—	P3	—	2.7	2.6	2.5	2.7
12	H・P	P3	—	2.6	2.4	2.3	2.6
13	—	P3	H・P	2.8	2.8	2.8	2.6
14	S・B	P3	—	2.7	2.7	2.7	2.7
15	—	P3	S・B	2.8	2.8	2.9	2.7
16	A・A	P3	—	2.4	2.4	2.5	2.4
17	—	P3	A・A	2.6	2.8	2.9	2.5
18	T・A	P3	—	2.8	2.7	2.7	2.7
19	—	P3	T・A	2.8	2.8	2.7	2.3

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム
H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：総糸

(注4) 入射光方向：総糸に平行方向

表16 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (45°—45°)(標準感度)

No.	前処理	酵素種類	後処理	光 沢 度 (Gs)							
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類							
				Wool K.		Silk F.		Colla.		Blank	
				C	W	C	W	C	W	C	W
1	—	—	—	3.0	3.4	3.0	3.5	3.0	3.4	2.9	3.3
2	—	NL	—	3.0	3.4	3.0	3.4	3.1	3.5	3.0	3.4
3	H・P	NL	—	3.2	3.6	3.2	3.6	3.2	3.6	3.1	3.5
4	—	NL	H・P	3.1	3.6	3.0	3.6	3.0	3.6	3.0	3.5
5	S・B	NL	—	3.1	3.4	3.0	3.4	3.0	3.4	2.9	3.3
6	—	NL	S・B	2.7	3.4	2.8	3.4	2.9	3.4	2.8	3.3
7	A・A	NL	—	2.8	3.5	2.8	3.5	2.9	3.5	2.8	3.5
8	—	NL	A・A	2.8	3.5	2.8	3.5	2.8	3.5	2.7	3.4
9	T・A	NL	—	3.1	3.5	3.0	3.5	3.0	3.5	3.0	3.5
10	—	NL	T・A	3.0	3.4	2.9	3.5	3.0	3.5	2.9	3.4
11	—	P3	—	3.0	3.4	3.0	3.4	3.0	3.5	3.0	3.4
12	H・P	P3	—	3.2	3.6	3.2	3.6	3.1	3.6	3.1	3.6
13	—	P3	H・P	3.2	3.6	3.1	3.6	3.1	3.6	3.0	3.5
14	S・B	P3	—	3.0	3.4	3.0	3.4	3.0	3.5	2.9	3.4
15	—	P3	S・B	2.8	3.5	2.9	3.5	2.8	3.5	2.3	3.5
16	A・A	P3	—	2.8	3.5	2.8	3.5	2.9	3.5	2.7	3.5
17	—	P3	A・A	2.8	3.5	2.8	3.4	2.8	3.4	2.7	3.4
18	T・A	P3	—	3.1	3.5	3.0	3.5	3.1	3.5	3.0	3.5
19	—	P3	T・A	2.9	3.4	3.0	3.5	3.0	3.4	2.9	3.4

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：平編 (FAK試験筒編機)

(注4) C：コース、W＝ウェール (試料入射光方向)

表17 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (60°—60°)(標準感度)

No.	前処理	酵素種類	後処理	光 沢 度 (Gs)							
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類							
				Wool K.		Silk F.		Colla.		Blank	
				C	W	C	W	C	W	C	W
1	—	—	—	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	1.8	1.9
2	—	NL	—	1.9	2.1	1.9	2.0	1.9	2.1	1.9	2.0
3	H・P	NL	—	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	1.9
4	—	NL	H・P	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	1.9
5	S・B	NL	—	1.9	2.0	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9
6	—	NL	S・B	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	1.9	2.0
7	A・A	NL	—	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9
8	—	NL	A・A	2.0	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	1.8	1.8
9	T・A	NL	—	2.0	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0
10	—	NL	T・A	2.0	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
11	—	P3	—	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0
12	H・P	P3	—	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.9	2.0
13	—	P3	H・P	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0
14	S・B	P3	—	1.9	2.0	1.9	2.0	1.9	2.0	1.8	2.0
15	—	P3	S・B	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0
16	A・A	P3	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	1.9
17	—	P3	A・A	2.0	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9
18	T・A	P3	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0
19	—	P3	T・A	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：平編（FAK試験筒編機）

(注4) C：コース、W：ウェール（試料入射光方向）

表18 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (75°-75°) (標準感度)

No.	前処理	酵素処理	後処理	光 沢 度 (Gs)							
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類							
				Wool K		Silk F.		Colla.		Blank.	
				C	W	C	W	C	W	C	W
1	—	—	—	2.4	1.9	2.4	1.9	2.4	1.9	2.0	1.8
2	—	NL	—	2.4	2.0	2.8	2.0	2.8	2.0	2.5	1.9
3	H・P	NL	—	2.3	1.9	2.3	1.9	2.2	1.8	2.0	1.8
4	—	NL	H・P	2.5	2.1	2.6	2.1	2.8	2.0	2.1	1.9
5	S・B	NL	—	2.5	1.9	2.6	1.9	2.6	1.9	2.2	1.9
6	—	NL	S・B	2.4	1.9	2.3	2.0	2.5	1.9	2.0	1.8
7	A・A	NL	—	2.7	1.9	2.7	2.0	2.8	2.1	2.4	1.8
8	—	NL	A・A	2.7	2.0	2.7	2.0	2.7	2.0	2.4	2.0
9	T・A	NL	—	2.7	2.1	2.4	2.1	2.7	2.1	2.6	2.0
10	—	NL	T・A	2.8	2.0	2.6	2.0	2.8	2.0	2.1	2.0
11	—	P3	—	2.5	2.0	2.5	2.0	2.5	2.0	2.2	1.9
12	H・P	P3	—	2.8	2.0	2.4	2.0	2.3	2.0	2.3	1.9
13	—	P3	H・P	2.6	2.1	2.4	2.1	2.4	2.1	2.2	2.0
14	S・B	P3	—	2.5	2.0	2.6	2.0	2.5	1.9	2.6	1.9
15	—	P3	S・B	2.3	2.1	2.6	2.0	2.7	1.9	2.5	2.0
16	A・A	P3	—	2.5	1.9	2.8	2.0	2.9	2.1	2.5	1.8
17	—	P3	A・A	2.5	2.0	2.6	2.0	2.7	2.1	2.3	1.8
18	T・A	P3	—	2.5	2.1	2.4	2.1	2.8	2.1	2.3	2.0
19	—	P3	T・A	2.6	2.1	2.4	1.9	2.9	2.0	2.3	2.0

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：平編 (FAK試験筒編機)

(注4) C：コース、W：ウエール (試料入射光方向)

表19 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (45°—45°)(高感度)

No.	前処理	酵素種類	後処理	光 沢 度 (Gs)							
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類							
				Wool K.		Silk F.		Colla.		Blank	
				C	W	C	W	C	W	C	W
1	—	—	—	3.3	3.6	3.3	3.6	3.3	3.6	3.1	3.5
2	—	NL	—	3.2	3.6	3.3	3.6	3.4	3.7	3.2	3.5
3	H・P	NL	—	3.6	3.8	3.6	3.7	3.6	3.8	3.5	3.7
4	—	NL	H・P	3.5	3.8	3.6	3.7	3.6	3.8	3.5	3.7
5	S・B	NL	—	3.3	3.6	3.3	3.6	3.3	3.6	3.4	3.5
6	—	NL	S・B	3.4	3.6	3.3	3.6	3.4	3.6	3.3	3.5
7	A・A	NL	—	3.4	3.7	3.4	3.6	3.4	3.7	3.3	3.6
8	—	NL	A・A	3.3	3.7	3.3	3.7	3.4	3.6	3.2	3.6
9	T・A	NL	—	3.4	3.7	3.4	3.7	3.3	3.7	3.4	3.6
10	—	NL	T・A	3.3	3.6	3.3	3.6	3.3	3.6	3.3	3.5
11	—	P3	—	3.3	3.7	3.3	3.7	3.3	3.6	3.3	3.6
12	H・P	P3	—	3.5	3.8	3.5	3.7	3.6	3.8	3.5	3.7
13	—	P3	H・P	3.5	3.7	3.5	3.7	3.5	3.7	3.4	3.6
14	S・B	P3	—	3.3	3.6	3.3	3.6	3.4	3.6	3.2	3.5
15	—	P3	S・B	3.3	3.6	3.4	3.6	3.3	3.6	3.3	3.6
16	A・A	P3	—	3.3	3.7	3.3	3.7	3.4	3.7	3.3	3.6
17	—	P3	A・A	3.3	3.6	3.4	3.6	3.4	3.6	3.3	3.5
18	T・A	P3	—	3.3	3.7	3.4	3.7	3.3	3.7	3.3	3.6
19	—	P3	T・A	3.3	3.6	3.3	3.6	3.3	3.6	3.3	3.5

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：平編 (FAK試験筒編機)

(注4) C：コース、W：ウェール (試料入射光方向)

表20 酵素処理羊毛の光沢測定結果 (60°-60°) (高感度)

No.	前処理	酵素種類	後処理	光 沢 度 (Gs)							
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類							
				Wool K.		Silk F.		Colla.		Blank.	
				C	W	C	W	C	W	C	W
1	—	—	—	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	2.2	1.9	2.0
2	—	NL	—	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.3	2.1	2.1
3	H・P	NL	—	2.1	2.2	2.1	2.2	2.0	2.3	2.0	2.1
4	—	NL	H・P	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1
5	S・B	NL	—	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1
6	—	NL	S・B	2.3	2.1	2.3	2.1	2.3	2.2	2.2	2.1
7	A・A	NL	—	2.4	2.2	2.3	2.1	2.4	2.2	2.3	2.1
8	—	NL	A・A	2.2	2.1	2.4	2.2	2.4	2.2	2.2	2.1
9	T・A	NL	—	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2	2.3	2.1	2.1
10	—	NL	T・A	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2
11	—	P3	—	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1
12	H・P	P3	—	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.2	2.0	2.2
13	—	P3	H・P	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.0	2.1
14	S・B	P3	—	2.1	2.2	2.0	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1
15	—	P3	S・B	2.3	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2
16	A・A	P3	—	2.3	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2
17	—	P3	A・A	2.3	2.2	2.3	2.1	2.3	2.1	2.2	2.1
18	T・A	P3	—	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2	2.2	2.1	2.2
19	—	P3	T・A	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

(注3) 試料形態：平編 (FAK試験筒編機)

(注4) C：コース、W：ウェール (試料入射光方向)

3-2-3 天然高分子付与加工羊毛の強伸度特性

酵素処理羊毛糸に天然高分子を付与加工し、

強力や伸度の変化について調べた。この結果を表21に示した。

表21 酵素処理羊毛の強伸度

No.	前处理	酵素处理	後处理	上段 強力 (gf)		下段 伸度 (%)	
				付与加工天然高分子種類			
				Wool K.	Silk F.	Colla.	Blank
1	——	——	——	3 1 9 . 8 2 4 . 9	3 2 6 . 7 2 7 . 0	3 3 2 . 4 2 5 . 9	3 2 4 . 8 2 5 . 4
2	——	NL	——	2 7 0 . 6 1 8 . 1	2 7 0 . 3 1 6 . 4	2 7 1 . 4 1 6 . 3	2 5 0 . 4 1 3 . 1
3	H・P	NL	——	2 0 9 . 4 6 . 5	1 9 6 . 4 6 . 5	2 0 7 . 4 6 . 3	1 9 8 . 0 6 . 8
4	——	NL	H・P	2 6 4 . 8 1 5 . 7	2 7 2 . 7 1 7 . 0	2 6 5 . 1 1 5 . 6	2 5 2 . 7 1 4 . 9
5	S・B	NL	——	2 6 0 . 4 1 6 . 8	2 4 2 . 6 1 6 . 1	2 5 2 . 6 1 6 . 0	2 7 6 . 6 1 8 . 7
6	——	NL	S・B	2 6 0 . 7 1 6 . 4	2 5 6 . 9 1 4 . 6	2 6 6 . 5 1 5 . 8	2 7 2 . 1 1 8 . 6
7	A・A	NL	——	2 8 6 . 8 2 1 . 6	3 0 0 . 8 2 3 . 2	3 0 1 . 4 2 2 . 9	2 8 9 . 8 2 1 . 9
8	——	NL	A・A	2 8 0 . 3 1 8 . 0	2 7 5 . 4 1 8 . 9	2 8 7 . 9 2 0 . 0	2 8 5 . 4 1 9 . 4
9	T・A	NL	——	2 7 8 . 5 1 8 . 4	2 8 8 . 5 1 8 . 9	2 8 8 . 5 1 7 . 7	2 7 3 . 8 1 9 . 4
10	——	NL	T・A	2 8 6 . 3 1 8 . 2	2 7 5 . 8 1 6 . 9	2 7 4 . 5 1 8 . 3	2 6 5 . 0 1 9 . 4
11	——	P3	——	2 8 0 . 6 2 0 . 2	2 8 3 . 6 2 0 . 4	2 7 7 . 6 1 8 . 4	2 9 7 . 1 1 9 . 8
12	H・P	P3	——	2 8 5 . 1 1 7 . 6	2 7 2 . 7 1 7 . 4	2 8 3 . 5 1 8 . 3	2 7 8 . 4 1 7 . 4
13	——	P3	H・P	2 7 7 . 1 1 9 . 1	2 6 1 . 3 1 7 . 0	2 6 4 . 9 1 6 . 9	2 9 1 . 1 2 1 . 1
14	S・B	P3	——	2 8 5 . 1 1 8 . 1	2 7 2 . 0 1 7 . 8	2 8 3 . 6 1 9 . 5	2 8 9 . 8 1 9 . 2
15	——	P3	S・B	2 8 5 . 6 1 8 . 1	2 8 8 . 7 1 9 . 1	2 9 5 . 3 1 8 . 8	2 9 5 . 4 2 0 . 0
16	A・A	P3	——	2 8 4 . 7 1 9 . 3	2 9 2 . 5 2 2 . 3	3 0 1 . 9 2 1 . 1	2 9 9 . 8 2 2 . 6
17	——	P3	A・A	2 7 8 . 3 1 9 . 8	2 9 5 . 1 2 0 . 2	2 9 5 . 0 2 2 . 0	2 8 3 . 9 1 8 . 5
18	T・A	P3	——	2 7 4 . 9 1 8 . 3	2 9 6 . 3 1 9 . 7	2 8 4 . 8 1 7 . 5	2 7 7 . 3 1 8 . 3
19	——	P3	T・A	2 8 5 . 4 1 9 . 0	2 9 2 . 2 1 8 . 2	2 6 8 . 2 1 6 . 7	2 9 6 . 2 2 2 . 3

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A·A=アスコルビン酸、T·A=チオグリコール酸アンモニウム
H·P=過酸化水素、S·B=臭素酸ナトリウム

表22 天然高分子を付与した酵素処理羊毛糸の風合い特性値（圧縮特性）

No.	前処理	酵素 種類	後処理	天 然 高分子 種 類	LC —	WC gf・cm/cm ²	RC %	TO mm	TM mm
1	—	—	—	Wool K	0.362	0.665	45.2	2.001	1.264
				Silk F	0.386	0.724	44.9	2.063	1.313
				Colla	0.390	0.752	45.5	2.114	1.342
2	—	NL	—	Wool K	0.367	0.714	42.5	2.074	1.301
				Silk F	0.361	0.619	42.0	1.929	1.242
				Colla	0.366	0.503	43.2	1.798	1.249
3	H・P	NL	—	Wool K	0.380	0.566	41.0	1.890	1.295
				Silk F	0.381	0.560	41.6	1.843	1.255
				Colla	0.371	0.591	41.9	1.912	1.273
4	—	NL	H・P	Wool K	0.383	0.578	44.8	1.884	1.275
				Silk F	0.375	0.574	45.1	1.924	1.312
				Colla	0.367	0.581	45.1	1.936	1.302
5	S・B	NL	—	Wool K	0.383	0.616	45.8	1.941	1.298
				Silk F	0.343	0.623	45.6	2.002	1.275
				Colla	0.367	0.621	46.0	1.985	1.308
6	—	NL	S・B	Wool K	0.367	0.772	43.5	2.173	1.331
				Silk F	0.364	0.691	43.9	2.064	1.304
				Colla	0.366	0.577	44.0	1.896	1.264
7	A・A	NL	—	Wool K	0.366	0.669	45.6	2.075	1.341
				Silk F	0.386	0.711	45.0	2.055	1.317
				Colla	0.355	0.621	44.7	1.967	1.265
8	—	NL	A・A	Wool K	0.367	0.629	44.9	2.015	1.328
				Silk F	0.373	0.600	44.9	1.913	1.270
				Colla	0.355	0.577	45.0	1.941	1.290
9	T・A	NL	—	Wool K	0.379	0.723	44.8	2.103	1.351
				Silk F	0.377	0.671	46.1	1.998	1.286
				Colla	0.358	0.656	46.3	2.039	1.304
10	—	NL	T・A	Wool K	0.376	0.685	44.8	1.994	1.286
				Silk F	0.353	0.674	45.3	2.065	1.301
				Colla	0.368	0.594	45.8	1.919	1.271

3-2-4 天然高分子付与加工羊毛の風合い特性値

酵素処理羊毛糸に天然高分子を付与加工し、風合い変化をKES-FBシステムを用いて計

測した。測定は、試料糸をFAK試験筒編機により編成した丸編地で行った(表22、表23)。また、変化の大きなものについて図6にグラフで示した。

表23 天然高分子を付与した酵素処理羊毛糸の風合い特性値（圧縮特性）
（続き）

No.	前処理	酵素 種類	後処理	天 然 高 分 子 種 類	LC —	WC gf・cm/cm ²	RC %	TO mm	TM mm
11	—	P3	—	Wool K	0.377	0.677	43.8	2.003	1.282
				Silk F	0.385	0.702	44.5	2.036	1.274
				Colla	0.382	0.705	44.6	1.998	1.259
12	H・P	P3	—	Wool K	0.356	0.650	44.2	2.045	1.315
				Silk F	0.375	0.580	43.6	1.897	1.276
				Colla	0.339	0.601	42.7	2.033	1.319
13	—	P3	H・P	Wool K	0.352	0.607	45.5	1.988	1.300
				Silk F	0.414	0.601	45.3	1.888	1.306
				Colla	0.382	0.582	44.9	1.896	1.287
14	S・B	P3	—	Wool K	0.390	0.720	45.0	2.094	1.355
				Silk F	0.379	0.739	44.7	2.184	1.403
				Colla	0.369	0.741	44.9	2.186	1.383
15	—	P3	S・B	Wool K	0.391	0.617	45.0	1.989	1.357
				Silk F	0.384	0.576	44.7	1.924	1.324
				Colla	0.381	0.549	46.2	1.887	1.310
16	A・A	P3	—	Wool K	0.364	0.697	45.3	2.101	1.334
				Silk F	0.348	0.584	47.5	1.936	1.262
				Colla	0.354	0.579	46.3	1.907	1.255
17	—	P3	A・A	Wool K	0.365	0.664	44.7	2.027	1.299
				Silk F	0.357	0.615	45.7	1.999	1.310
				Colla	0.365	0.551	46.2	1.893	1.288
18	T・A	P3	—	Wool K	0.378	0.734	45.5	2.086	1.423
				Silk F	0.401	0.661	44.6	2.006	1.347
				Colla	0.360	0.619	45.3	1.959	1.287
19	—	P3	T・A	Wool K	0.381	0.767	45.6	2.126	1.330
				Silk F	0.377	0.756	45.5	2.099	1.325
				Colla	0.373	0.744	45.8	2.109	1.310

（注1） NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

（注2） A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム
H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム

（注3） 試料形態：平編（FAK試験筒編機）

（注4） KES測定条件：平編2層

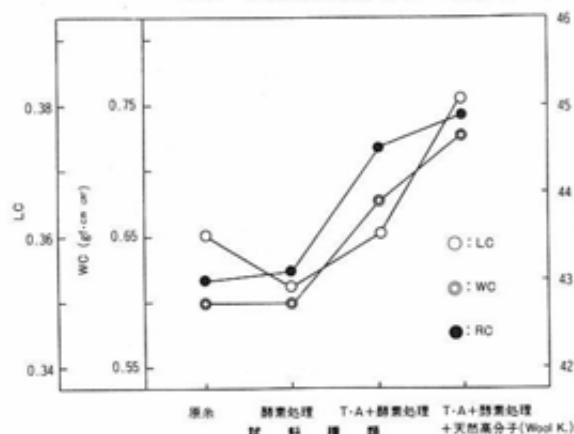
表24 酵素処理羊毛の形状記憶性（伸長復元率）

No.	前処理	酵素種類	後処理	伸 長 復 元 率 (%)			
				付 与 加 工 天 然 高 分 子 種 類			
				Wool K.	Silk F.	Colla.	Blank
1	—	—	—	3.03	3.26	3.15	2.40
2	—	NL	—	3.61	3.38	3.27	2.91
3	H・P	NL	—	3.33	3.14	3.27	2.44
4	—	NL	H・P	3.62	3.38	2.76	2.80
5	S・B	NL	—	3.15	3.15	3.38	2.80
6	—	NL	S・B	3.85	3.85	3.62	2.91
7	A・A	NL	—	3.50	2.68	3.15	2.80
8	—	NL	A・A	3.85	4.98	3.97	3.15
9	T・A	NL	—	4.31	3.85	3.15	3.03
10	—	NL	T・A	3.84	3.73	3.38	3.15
11	—	P3	—	3.73	3.73	3.27	2.80
12	H・P	P3	—	3.15	2.91	3.38	2.68
13	—	P3	H・P	3.38	3.73	3.73	3.15
14	S・B	P3	—	2.80	3.73	3.27	2.68
15	—	P3	S・B	3.27	3.38	3.50	3.15
16	A・A	P3	—	3.62	3.73	3.61	2.68
17	—	P3	A・A	3.85	3.50	3.38	2.91
18	T・A	P3	—	4.53	4.31	3.61	2.80
19	—	P3	T・A	4.08	3.85	3.15	2.91

(注1) NL=プロテアーゼNL、P3=プロテアーゼP3

(注2) A・A=アスコルビン酸、T・A=チオグリコール酸アンモニウム

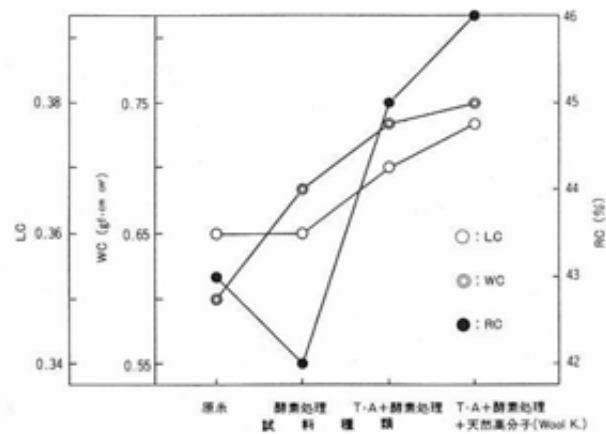
H・P=過酸化水素、S・B=臭素酸ナトリウム



KES
圧縮特性値
数値の意味
○: LC 数値が大きいほど圧縮変形しやすい
●: WC 数値が大きいほど圧縮しにくい
●: RC 数値が大きいほど回復性が高い

T・A: チオグリコール酸アンモニウム
酵素: プロテアーゼNL

図6(a) 酵素処理による風合い変化
(圧縮特性)



KES
圧縮特性値
数値の意味
○: LC 数値が大きいほど圧縮変形しやすい
●: WC 数値が大きいほど圧縮しにくい
●: RC 数値が大きいほど回復性が高い

T・A: チオグリコール酸アンモニウム
酵素: プロテアーゼP3

図6(b) 酵素処理による風合い変化
(圧縮特性)

3-2-5 天然高分子付与加工羊毛の形状記憶性（伸長復元率）

酵素処理羊毛糸に天然高分子を付与加工し、伸長復元率を測定した。この結果を表24に示した。また、変化の大きなものについて比較し、図7に示した。

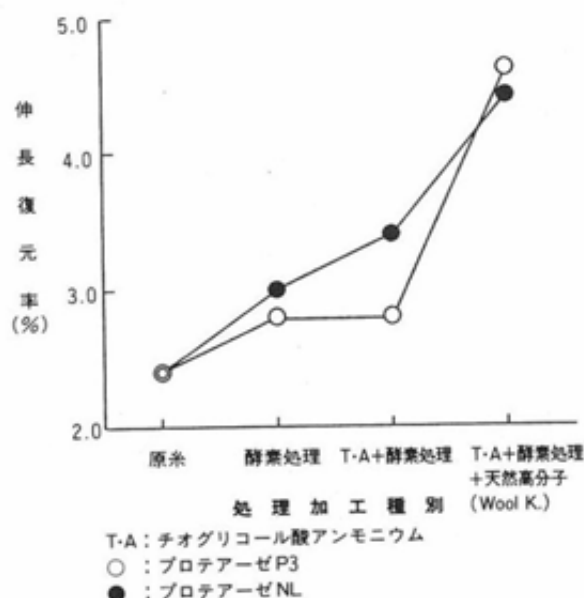


図7 天然高分子付与加工と伸長復元率

表25 天然高分子を付与加工した酵素処理羊毛の形状記憶性

前処理	酵素種類	伸長弾性率 (%)		
		天然高分子種類		
		Wool K.	Silk F.	Colla.
—	プロテアーゼNL	74.94 (天然高分子未付与)		
—	"	78.41	79.30	78.70
A・A	"	80.85	79.83	82.49
T・A	"	81.95	81.46	81.95
H・P	"	76.25	75.89	76.79
S・B	"	77.35	78.44	78.63
—	プロテアーゼP3	77.19 (天然高分子未付与)		
—	"	77.87	77.86	78.31
A・A	"	80.17	79.72	80.32
T・A	"	82.65	78.56	80.10
H・P	"	75.66	77.73	75.87
S・B	"	78.98	79.37	79.01
Blank (原糸)		77.95 (天然高分子未付与)		
		80.77	79.31	79.79

3-2-7 天然高分子付与加工羊毛の形状記憶性（伸長エネルギー）

前述の伸長弾性率測定時に伸長エネルギー

3-2-6 天然高分子付与加工羊毛の形状記憶性（伸長弾性率）

酵素処理羊毛糸に天然高分子を付与加工し、定速伸長型引張試験機を用いて、JIS法の測定条件によって求めた。この結果を表25、表26に示し、変化の大きなものについて図8に示した。

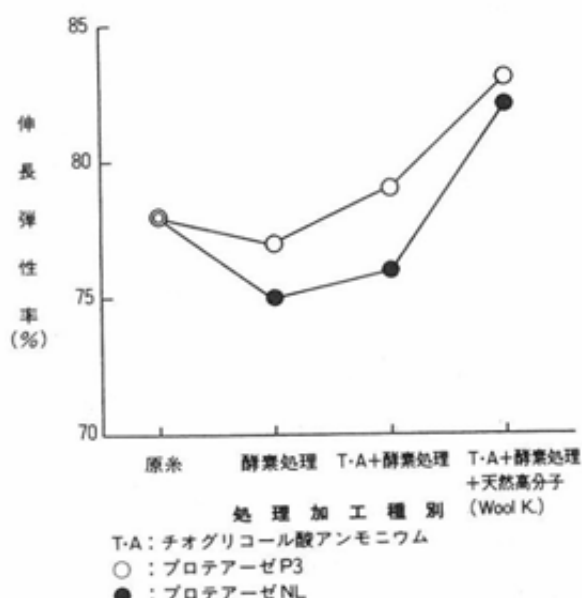


図8 天然高分子付与加工と伸長弾性率

表26 天然高分子を付与加工した酵素処理羊毛の形状記憶性

酵素種類	後処理	伸長弾性率 (%)		
		天然高分子種類		
		Wool K.	Silk F.	Colla.
プロテアーゼNL	—	74.94 (天然高分子未付与)		
"	—	78.41	79.30	78.70
"	A・A	78.62	79.08	82.26
"	T・A	81.51	80.01	81.95
"	H・P	79.35	79.35	75.37
"	S・B	81.25	77.59	78.59
プロテアーゼP3	—	77.19 (天然高分子未付与)		
"	—	77.19	77.86	78.31
"	A・A	79.31	79.34	78.61
"	T・A	79.36	82.31	80.08
"	H・P	79.08	77.13	77.93
"	S・B	79.38	81.29	80.05
Blank (原糸)		77.95 (天然高分子未付与)		
		80.77	79.31	79.79

を求めた。この結果、伸長エネルギーは、酵素処理によって低下する（プロテアーゼNL = 0.7613 (kgf/mm)、プロテアーゼP3 =

0.7931 (kgf/mm)) が、還元剤処理のうち
チオグリコール酸アンモニウムで前処理した
場合は向上する [(T・A) + プロテアーゼNL
= 0.9343 (kgf/mm)、(T・A) + プロテア
ーゼP3 = 0.8398 (kgf/mm) ことが明らか

になった。

3-3 超音波処理装置を利用した加工効果

酵素処理や天然高分子付与効果向上のため、
超音波処理装置を利用して試験を行った。こ
の結果、表27～表29の結果が得られた。

表27 超音波処理による酵素処理及び天然高分子付与加工羊毛の光沢度

酵 素 種 類	天然高分子種類	光 沢 度 Gs (標準)						光沢度Gs (高感度)			
		45°-45°		60°-60°		75°-75°		45°-45°		60°-60°	
		C	W	C	W	C	W	C	W	C	W
プロテアーゼNL	Blank	3.0	3.5	1.9	2.0	2.0	2.1	3.4	3.6	2.3	2.1
	Wool K.	3.0	3.6	1.9	2.1	2.1	2.2	3.4	3.8	2.3	2.3
	Silk F.	3.0	3.6	1.9	2.1	2.3	2.1	3.4	3.7	2.3	2.3
	Colla.	3.1	3.6	1.9	2.1	2.4	2.2	3.4	3.7	2.3	2.3
プロテアーゼP3	Blank	3.0	3.5	1.9	2.0	2.3	2.0	3.4	3.7	2.3	2.1
	Wool K.	3.0	3.6	1.9	2.1	2.4	2.1	3.4	3.8	2.3	2.3
	Silk F.	3.1	3.6	1.9	2.1	2.6	2.1	3.4	3.8	2.3	2.3
	Colla.	3.2	3.6	2.0	2.2	2.5	2.1	3.5	3.8	2.4	2.4

(注1) C: コース、W: ウェール (試料入射光方向)

(注2) 酵素使用量: プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.

プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注3) 天然高分子付与量: 5%o.w.f.

(注4) 超音波処理 (酵素処理): 温度=50℃、時間=2時間、浴比: 1:20

(注5) 超音波処理 (天然高分子付与): 温度=50℃、時間=30分、浴比: 1:20

(注6) 試料形態: 平編地 (FAK試験筒編機)

表28 超音波処理による酵素処理及び天然高分子付与加工羊毛糸の風合い特性値 (圧縮特性)

酵 素 種 類	天然高分子種類	LC —	WC gf·cm/cm ²	RC %	TO mm	TM mm
プロテアーゼNL	Blank	0.382	0.549	47.0	1.836	1.260
	Wool K.	0.368	0.608	46.6	1.911	1.247
	Silk F.	0.364	0.697	47.1	2.013	1.247
	Colla.	0.356	0.593	46.3	1.915	1.249
プロテアーゼP3	Blank	0.349	0.606	46.1	1.964	1.266
	Wool K.	0.346	0.696	46.7	2.093	1.286
	Silk F.	0.374	0.707	46.5	2.022	1.265
	Colla.	0.348	0.555	46.2	1.884	1.247

(注1) 酵素使用量: プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.

プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) 超音波処理 (酵素処理): 温度=50℃、時間=2時間

(注3) 超音波処理 (天然高分子付与): 温度=50℃、時間=30分

(注4) 浴比: 1:20

(注5) 試料形態: 平編 (FAK試験筒編機)

(注6) KES測定条件: 平編2層

表29 超音波処理による酵素処理及び天然高分子付与加工羊毛の形状記憶性等特性評価

酵 素 種 類	天然高分子種類	伸長復元率 (%)	伸長弾性率 (%)	強 力 (gf)	伸 度 (%)
プロテアーゼNL	Blank	2.68	80.38	240.4	24.3
	Wool K.	3.38	84.45	289.9	24.2
	Silk F.	3.27	81.16	285.3	21.5
	Colla.	3.62	82.53	305.1	25.9
プロテアーゼP3	Blank	3.13	78.76	306.0	23.8
	Wool K.	2.68	83.29	306.3	25.2
	Silk F.	2.56	82.85	294.5	22.6
	Colla.	3.61	82.07	313.7	24.8

(注1) 酵素使用量：プロテアーゼNL=37.5%o.w.f.

プロテアーゼP3=5%o.w.f.

(注2) 超音波処理(酵素処理)：温度=50℃、時間=2時間、浴比：1：20

(注3) 超音波処理(天然高分子付与)：温度=50℃、時間=30分、浴比：1：20

3-4 酵素処理及び天然高分子付与加工羊毛繊維表面の電子顕微鏡 (SEM) 観察像

酵素処理した羊毛繊維表面や酵素処理後に天然高分子を付与加工した羊毛繊維の表面

SEM像を写真1～写真11に示した。

3-5 柔軟・高光沢加工羊毛糸の油脂分

酵素処理及び酸化処理を施した羊毛糸の油脂分を測定した結果を表30に示した。

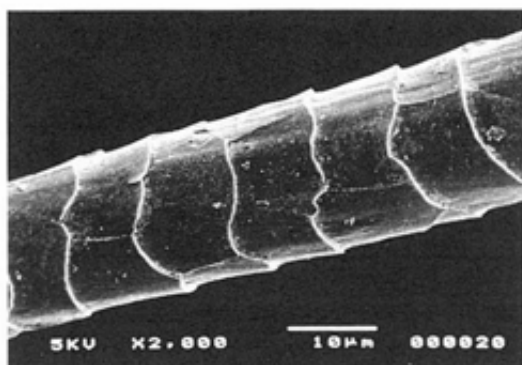


写真1 未処理羊毛

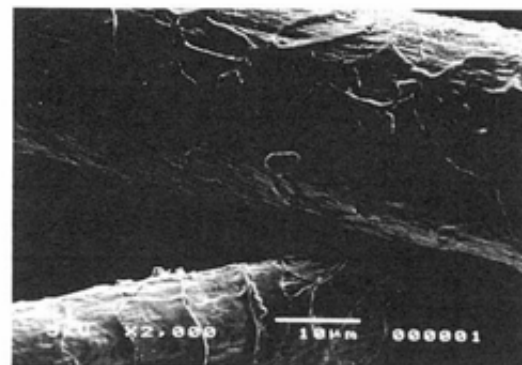


写真2 酵素処理羊毛
[前処理：H₂O₂、酵素：プロテアーゼNL]

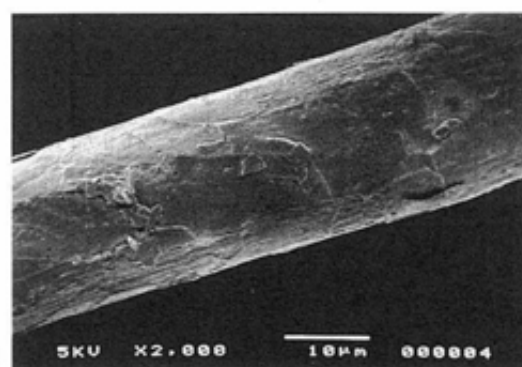


写真3 酵素処理羊毛
[前処理：チオグリコール酸アンモニウム]
[酵 素：プロテアーゼP3]

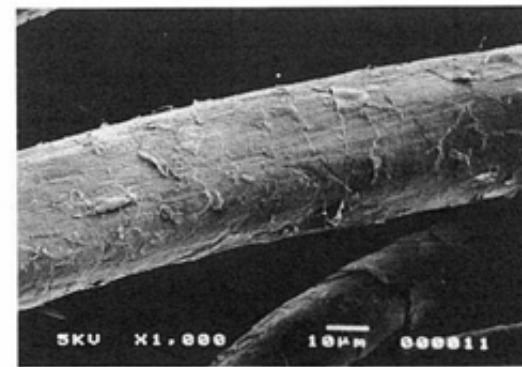


写真4 酵素処理羊毛
[前処理：アスコルビン酸]
[酵 素：プロテアーゼNL]

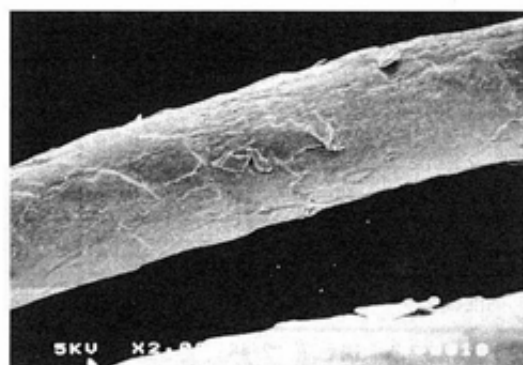


写真5 酵素処理羊毛

〔前処理：臭素酸ナトリウム〕
〔酵素：プロテアーゼP3〕

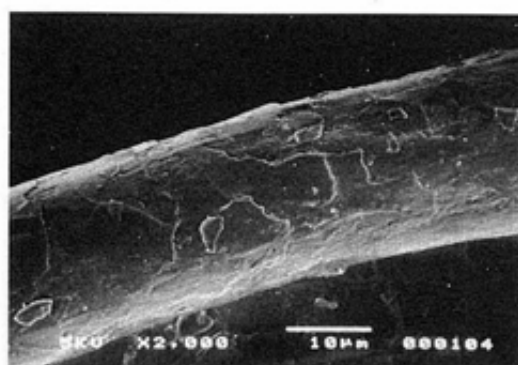


写真6 酵素処理羊毛

(羊毛ケラチン加水分解物付与加工)

〔前処理：チオグリコール酸アンモニウム〕
〔酵素：プロテアーゼNL〕

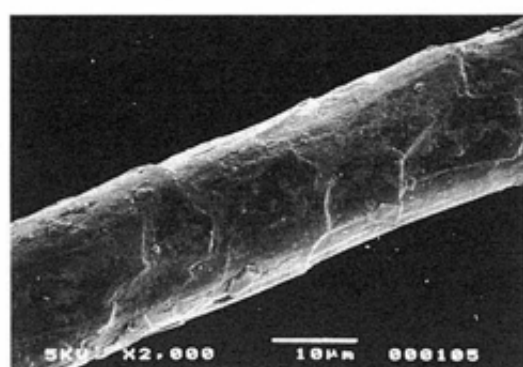


写真7 酵素処理羊毛

(羊毛ケラチン加水分解物付与加工)

〔前処理：チオグリコール酸アンモニウム〕
〔酵素：プロテアーゼP3〕

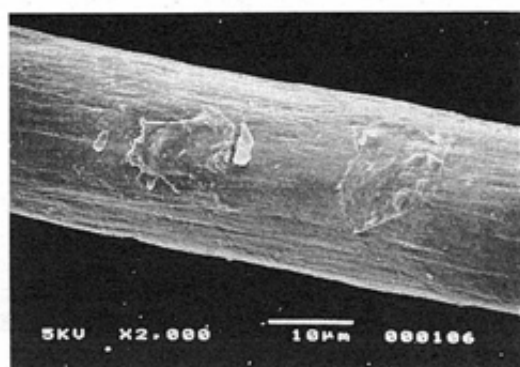


写真8 酵素処理羊毛 (超音波照射)

〔酵素：プロテアーゼNL〕
〔羊毛ケラチン加水分解物付与加工〕

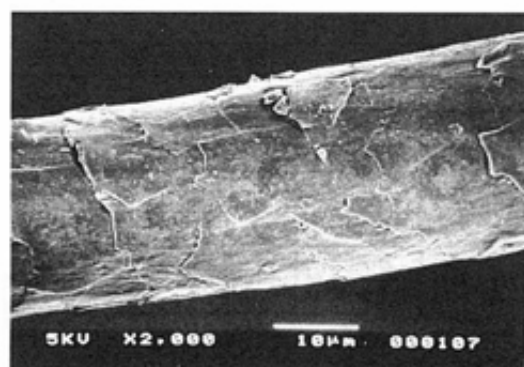


写真9 酵素処理羊毛 (超音波照射)

〔酵素：プロテアーゼP3〕
〔羊毛ケラチン加水分解物付与加工〕

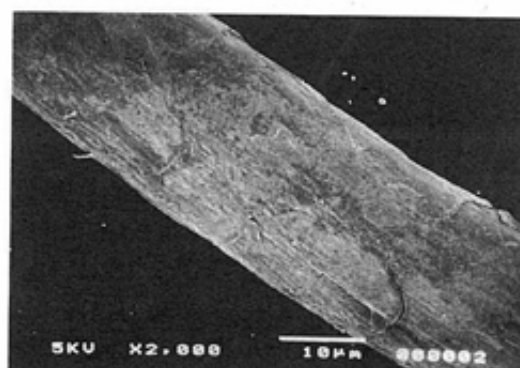


写真10 酵素処理羊毛

(羊毛ケラチン加水分解物付与加工)

〔前処理：チオグリコール酸アンモニウム〕
〔酵素：プロテアーゼNL〕
〔後処理： H_2O_2 〕

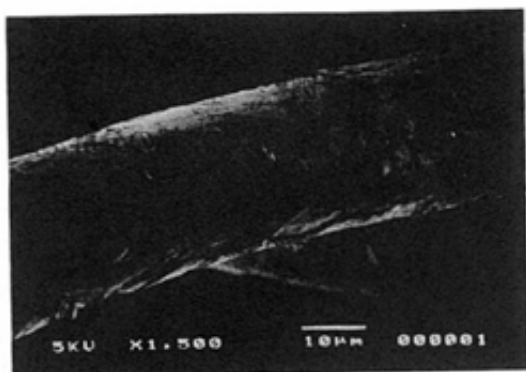


写真11 酵素処理羊毛
(羊毛ケラチン加水分解物付与加工)
〔前処理：チオグリコール酸アンモニウム〕
〔酵素：プロテアーゼP3〕
〔後処理：H₂O₂〕

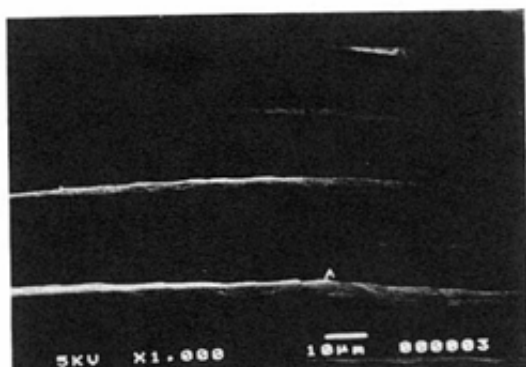


写真12 酵素処理羊毛
〔前処理：チオグリコール酸アンモニウム〕
〔酵素：プロテアーゼNL〕
〔後処理：D. C. C. A.〕

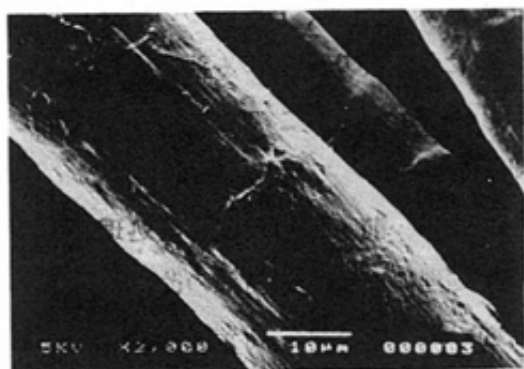


写真13 酵素処理羊毛
(羊毛ケラチン加水分解物付与加工)
〔前処理：チオグリコール酸アンモニウム〕
〔酵素：プロテアーゼNL〕
〔後処理：D. C. C. A.〕

3-6 高度脱スケール羊毛の光沢度、物性及び電子顕微鏡 (SEM) 観察像

酸化剤に塩素系の薬剤であるD.C.C.A.を用いて脱スケール処理した試料の試験結果を表31～表32に示した。また、SEMによる表面観察像を写真12～写真13に示した。

表30 柔軟・高光沢加工羊毛糸の油脂分

試料	油脂分 (%)
未処理糸	0.92
酵素処理糸	0.60
柔軟・高光沢加工糸	0.43
高度脱スケール加工糸	0.34

- (注1) 試料糸：梳毛糸 2/48
(注2) 試験方法：JIS L1081 5.2法
(注3) 酵素処理：プロテアーゼNL37.5%o.w.f.
(注4) 柔軟・高光沢加工糸処理条件：チオグリコール酸アンモニウム前処理、プロテアーゼNL処理、過酸化水素後処理
(注5) 高度脱スケール加工：チオグリコール酸アンモニウム前処理、プロテアーゼNL処理、D. C. C. A.後処理

表31 高度脱スケール加工羊毛糸の強伸度試験結果

試料	強力 (g)	伸度 (%)
未加工糸	324.8	25.4
高度脱スケール加工糸	252.3	17.6

- (注1) 試料：梳毛糸 2/48
(注2) 高度脱スケール加工条件：前処理＝チオグリコール酸アンモニウム2%o.w.f.、50℃×30分
酵素処理＝プロテアーゼNL37.5%o.w.f.、50℃×2時間、失活処理＝90℃×15分
後処理＝D. C. C. A. 3%o.w.f.、非イオン活性剤 (センカノールSK) 0.1g/l、pH5.0 (CH₃COOH、CH₃COONa)、塩化ナトリウム20%o.w.f.、50℃×20分処理後、NaHSO₃10%o.w.f.、50℃×10分
天然高分子付与加工＝羊毛ケラチン加水分解物5%o.w.f.、50℃×30分
スチーム加熱処理＝80℃×30分

表32 柔軟・高光沢加工羊毛糸の光沢度比較

試料	天然高分子	光沢度 (Gs) (高感度)	
		45°	60°
原糸	—	4.3	2.3
T・N・H	—	4.9	2.9
T・N・D	—	5.3	3.4
T・N・D	Wool K.	5.3	3.5
	Silk F.	5.3	3.5
	Colla.	5.3	3.5
T・N・D・H	Wool K.	5.4	3.5
	Silk F.	5.4	3.5
	Colla.	5.4	3.5
T・N・D・H・Z	—	5.5	3.6
T・N・D・H+天然高分子・Z	Wool K.	5.5	3.6
	Silk F.	5.5	3.6
	Colla.	5.5	3.6

- (注1) 試料種類 (略記号)：
T＝チオグリコール酸アンモニウム処理、
N＝プロテアーゼNL処理、D＝D. C. C. A. 処理、
H＝過酸化水素処理、Z＝柔軟剤加工
(注2) 試料：梳毛糸 2/48

4. 結果の考察

以上、酵素や天然高分子等の天然加工剤を用いた、柔軟・高光沢糸の開発並びにその評価結果を述べたが、結果を順に考察すると、次のように考えられる。

4-1 酵素処理

4-1-1 酵素処理条件

羊毛を酵素処理することにより、スケールの剥離と同時に柔軟性や白度、光沢も増すことは、現在まで各方面で研究された結果から明らかである。当センターにおける研究成果¹⁾²⁾³⁾を参考に、中性プロテアーゼに注目して、酵素処理を行った。pH変化や失活効果を調べた結果、試験に用いた酵素では特に厳密なpH管理は必要としないことが判明した。また、従来から懸念されていたことであるが、酵素処理後の失活については、現在一般に広く加熱による方法で行われているものの、その効果や他の方法との比較試験例については、ほとんどみられなかった。そこで、ここでは3種の失活方法による効果の違いについて詳しく調べてみた。この結果、細菌起源、カビ起源の酵素とも、熱水による高温法は簡単でかつ確実な方法であることが再確認できた。

つぎに、酵素処理条件の中で効果に影響する要因の大きなものとしてpHがあるが、これは一般に至適pHで酵素活性を高く保った状態で基質の処理を行っている。このため、ここでは処理浴の時間経過に判うpH変化を調べることによって、処理条件を調べた。この結果、蒸留水、井戸水とも50℃による2時間の処理では、途中、大きなpH変化は認められなかった。

4-1-2 酵素種類

酵素により柔軟効果を得るためには、蛋白質分解酵素（プロテアーゼ）を用いて羊毛を

改質する必要がある。ここでは当センターにおける過去の研究例¹⁾²⁾³⁾から、重量減少が大きく（脱スケールや羊毛内部の分解が大）かつ、強力や伸度の減少が少ない安全な酵素として、中性プロテアーゼのプロテアーゼNL（Nの液状品）を選定した。このプロテアーゼNは、著者らの過去の研究¹⁾²⁾³⁾から高いケラチン活性を示し、羊毛や獣毛の改質に使用しても安全でかつ効果の高い酵素である。しかし、価格的な問題でコストアップにもつながっていた。このため、起源は異なるが改質効果が大きく、しかも安全な酵素としてプロテアーゼP3とP6（いずれもカビ起源の酵素であり、酵素活性がそれぞれ3万単位と6万単位の違いのみである。）を追加してその効果を検討した。プロテアーゼNのような細菌系のプロテアーゼは、一般にエンドペプチダーゼ（プロテイナーゼ）であるが、カビ系ではエキソペプチダーゼ（ペプチダーゼ）が多い。

比較試験の結果、P6については白色度がわずかにP3より向上する他に大幅な効果は認められなかった。このため、コスト的にも有利なP3に絞って研究を進めた。

4-1-3 前・後処理と酵素処理効果

酵素処理による羊毛内部の改質に基づいた柔軟性の発現と共に、高光沢性を旨として、従来の方法以上のより完全でしかも均一なスケール除去のため、前処理あるいは後処理を組み合わせた方法を採用した。後処理の場合については、酵素処理によって浮き上がった脱着寸前の状態のスケールを酸化剤や還元剤によって取り去る方法とした。この結果、光学特性に差がみられたものは、過酸化水素処理やチオグリコール酸アンモニウムによる処理を行った場合で、L・や白色度が大きくなることから白度の増大が確認できた。この

傾向は前処理による場合、後処理による場合ともよく似た結果が得られた。さらに、電子顕微鏡による羊毛表面の観察結果からは、前処理と併用した酵素処理については、T・A-NL、T・A-P3で均一なスケール除去が認められた。前処理に酸化剤を用いたものではH・P-NL、S・B-NLがスケールに変化が認められたものの、酸化剤を利用した場合特有のスジがみられ、表面は荒れた状態であった。また、後処理を併用した場合には、還元剤処理によるNL-T・AやNL-A・Aにスケールの変化がみられ、酸化剤ではNL-S・BやP3-S・Bに変化が認められた。しかし、均一なスケール除去という点では、NL-T・AとP3-S・Bが良かった。

4-2 天然高分子付与効果

4-2-1 天然高分子付与加工酵素処理羊毛の光沢

羊毛スケールを酵素処理により除去した後、さらにある程度分子量の大きな天然物（ここでは、天然高分子加水分解物）を吸着させることにより、羊毛繊維表面の光の反射効率を変えて、結果として光沢度をあげる目的で試験を行った。通常、未処理の羊毛繊維では、水溶性の物質は2～3万程度の分子量までは、羊毛中のCMC部分から内部へ浸透拡散する考えられる。この点については、筆者らの行った先の研究^{1) 2) 3)}や内外の報告^{5) 6)}からも十分に支持され得ると考えている。そして、キューティクル細胞の剝離した羊毛に対しては、天然高分子を付与加工した場合、羊毛表面にも広く付着するものと考えられた。

これらのことから、光沢についても付与加工したすべての試料について光沢度を測定した。光沢については、JIS規格等によれば、鏡面光沢度で比較するのが一般的であるため、入射光角度と受光角度は同一の条件で測定した。

また、測定角度については20°、45°、60°、75°、85°がよく用いられるがそれぞれ適用分野が異なっているのが現状で、ペイント関係、プラスチック関係、紙関係等で業界の習慣的な角度で測定されている。しかし、最も一般的な鏡面光沢の測定角度としては60°がよく用いられているようである。ここでは、この60°を中心に比較のために45°と75°も測定した。この結果、前処理としてチオグリコール酸アンモニウムや過酸化水素を用いた場合、最も光沢が向上することが判明した。また、光沢の向上が認められる天然高分子種類としては、特定のものに片寄りは見出せなかったものの、平均して比較した場合、Wool K.、Colla.、Silk F.の順であった。

繊維の光沢は、①繊維表面からの反射光、②繊維内部からの拡散光、③繊維内部からの透過光等が複合された結果として生じるものとされる。ここでは、酵素処理による脱スケール等、スケールの変化と表面の形態変化に伴うものと、この表面にさらに天然高分子が付着することによって、いわゆる「てり」が発生したことによる効果が光沢を発現しているものと考えられる。しかし、表面に天然高分子が存在するかどうかについては、金属ラベル等のマーカー天然高分子を用いて確認する必要がある、今後に課題を残した。さらに、より高光沢を目ざして前処理と後処理の併用も考えられ、試作品の作成時には応用したい。

4-2-2 天然高分子付与加工酵素処理羊毛の柔軟性

酵素処理により羊毛を改質した場合、筆者らの先の研究^{1) 2) 3)}によっても明らかなように、羊毛のスケール部分の変化ばかりか、CMCやコルテックス細胞等の羊毛内部の分解も伴う。そして、風合い的にしなやかさやソフトさの増した羊毛が得られる。ここでは、

糸で酵素処理を施したため、柔軟性を調べる方法として編地を編成し、KES-FBにより圧縮特性を調べることで評価した。この結果、酵素処理により柔軟性が向上する加工方法は、前あるいは後処理としてチオグリコール酸アンモニウムを用いるとよいことが判明した。特性値で比較した場合、LC（圧縮剛さ）やWC（圧縮仕事量）に差がみられ、剛さや圧縮しやすさの違いとなっていることが分かる。また、反対に処理によって柔軟さが失われるものに過酸化水素による前または後処理があり、光沢や白色度は向上するが風合的には多少硬くなるようである。KESによる圧縮特性の比較でも、特性値LCが大きく、WCが小さくなっている。つぎに、柔軟性と付与加工した天然高分子種類との関係をみてみると、LCが小さなものはColla.を付与した試料が多く、約60%を占めたがWool k.とSilk F.はほぼ同数で合計約40%と少なかった。しかし、圧縮しやすさを表わすWCでみてみると、Wool K.が多く、約63%を占めたが、Silk F.とColla.はそれぞれ約11%、約26%と少なかった。

4-2-3 天然高分子付与加工酵素処理羊毛の形状記憶性

天然高分子を付与加工した羊毛糸の形状記憶性についての評価法については、先に筆者らの行った研究⁴⁾で用いたものと同様な方法を採用した。結果は、予想したとおりで、酵素処理羊毛の伸長復元率、伸長弾性率、伸長エネルギーは天然高分子を付与加工することにより向上が認められた。3種の天然高分子の付与効果を比較した結果、伸長復元率ではNL、P3ともWool K.、Silk F.の増加率が大きく、約2倍の増加を示した。NLとP3は、前処理併用あるいは後処理併用にかかわらず、いずれの組み合わせもほぼ同様な増加率を示

した。伸長弾性率については、酵素処理と前処理や後処理の組み合わせ比較では、ブランク（天然高分子未付与）では大きな違いは認められなかった。しかし、天然高分子を付与した結果で比較すると、前処理、後処理とも還元剤であるチオグリコール酸アンモニウムやアスコルビン酸が良い結果であった。このことから、還元剤を用いた酵素処理羊毛の天然高分子との結合状態は、伸長弾性率の向上にプラスとなる様式と考えられる。しかし、詳しい理由については不明であり、十分な考察はできていないため、今後機会があれば明らかにしたい。最後に、伸長エネルギーの測定結果について述べると、伸長弾性率とある程度の相関が認められるため、形状記憶性の比較に対する指標となり得るデータと考えられる。特に、伸長弾性率の比較では差が小さい場合に、この数値差が大きくなるケースがあり（エネルギーであるため面積比較となるため）、糸における処理効果の管理に利用できそうである。

以上のことから、酵素処理により、羊毛の表面、内部ともに反応性に富んだ構造に変化し、結果として天然高分子との結合が強まり、伸長復元率や伸長弾性率等の形状記憶性が増加したと考えられる。

4-3 超音波処理装置を利用した加工効果

超音波エネルギーを利用した繊維加工例は実験室レベルのものが多く、実用化されているものは少ない。超音波が化学反応を行うことは期待できないもののミクロの攪拌作用により化学反応が促進されるものと考えられる。このため、精練や染色、仕上加工などの工程への超音波利用の研究が続けられており、効果が大きいとした報告⁷⁾も多い。

ここでは、この超音波のエネルギーを応用して、酵素処理と天然高分子付与加工への効

果について試験した。強力な超音波は通常、数分間の照射でも酵素を失活させる恐れがある。このため、発振子が直接酵素と接触しないようにするため、最初に恒温槽内へ超音波を導き、三角フラスコ壁を介して酵素液へ超音波が伝達するようにして試験した。また、天然高分子付与加工への超音波照射方法についても、超音波のキャビテーション（小さな気泡が発生してつぶれる現象）や熱の発生による天然高分子への影響を防ぐため、酵素処理と同じ方法をとった。この結果、酵素処理、天然高分子付与加工とも超音波エネルギーを利用した場合の有効性が確認できた。効果の上がった理由は、キャビテーションによって分散、脱気、遊離イオンやラジカルの形成、あるいは液体の攪拌といった化学的な効果と物理的な効果の複合された効果によるものと推定される。しかし、実用面への利用については、装置面での工夫がさらに要求されるであろう。

4-4 高度脱スケール羊毛

前・後処理と酵素処理を組み合わせ加工する加工法では加工工程が長くなり、結果として処理時間もかなり長くなる。そこで、未処理羊毛と加工羊毛の油脂分を調べたところ最大で約 $\frac{1}{2}$ に減少することが判明した。このため、加工羊毛の風合いはドライな表面タッチが感じられた。この対策として、不足した表面にぬめり感を付与するため、アミノ変性タイプのシリコン系柔軟剤を利用し、風合い評価を行った。この結果、非常に柔軟でソフトな風合いに改善することができた。また、強伸度低下も部分的な低下のみられない均一なもので、光沢も各種処理条件の中で最大の向上数値（D.C.C.A.による場合）が確認できた。さらに、繊維表面の脱スケール状態もムラがなく均一な加工（D.C.C.A.による場合）で

あることがSEMによる観察から明らかになった。

5. ま と め

以上、前あるいは後処理を併用した酵素処理羊毛に天然高分子付与加工を施すことにより、柔軟で高光沢な形状記憶羊毛を得る方法とその評価結果について述べた。各方面で急速に研究開発が進められているバイオテクノロジーを応用して、従来の羊毛以上の優れた機能を付与する目的でスタートした研究であり、最終目標としては実用化製品をめざしている。このため、ここで開発した羊毛については、性能面での検討がさらに必要であろうと考える。この点については、次年度に試作繊維物を作成して多方面から評価を加える予定である。

本研究で用いた様な天然加工剤の利用は、自然界に存在する物質であるため、価格面やリサイクルの面でも有利なものも多く、今後とも多方面への利用が考えられる。近時、地球環境問題は緊急性の高い重大な問題として議論され、ますます研究開発の重要性、必要性が高まってきた。本研究の成果が少しでも繊維関連企業の開発研究や発展に役立つよう願っている。

謝 辞 (1)

本研究を進めるに当たり、終始貴重な意見とご指導を賜った次世代ウール開発推進委員の福井大学工学部教授中村良治氏、岐阜大学工学部教授近田富士雄氏、物質工学工業技術研究所高分子材料設計研究室室長渋谷惇夫氏、IWS国際羊毛事務局開発センター所長神谷源一氏、尾西毛織工業協同組合副理事長小川清氏、津島毛織工業協同組合副理事長片岡忠明氏に深く感謝申し上げます。

謝 辞 (2)

本研究の遂行にあたって、酵素活性の測定法と結果の解析についてご指導を賜った天野製薬㈱の平野賢一氏（中央研究所）ならびに宇田川雅義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. 6，No. 1，13～34（1989）
- 2) 北野ら：テキスタイル&ファッション，
Vol. 7，No. 2，58～92（1990）
- 3) 北野ら：テキスタイル&ファッション，
Vol. 8，No. 2，70～108（1991）
- 4) 北野ら：テキスタイル&ファッション，
Vol. 9，No. 6，254～282（1992）
- 5) 上甲：大阪府立産業技術総合研究所報告，
No. 2，34～35（1989）
- 6) J.R.Cook et al.：Text.Res.J.，59，754
～757（1989）
- 7) 例えば、つぎの文献
松田 昇：繊維工学，Vol19，No. 4，16
～21（1966）
B. Smith et al.：American Dyestuff
Reporter，Vol77，No.10，15～20（1988）
K. A. Thakore：American Dyestuff
Reporter，Vol79，No. 5，45（1990）
K. A. Thakore et al.：American
Dyestuff Reporter Vol80，No.11，21～
～22（1991）
山本良子ら：東京家政大学研究紀要，第
27集，297～300（1987）