塩素系防縮羊毛の強伸度におよぼす市販アルカリ洗剤の影響

艶金興業株式会社 岡部孝之
信州大学繊維学部 濱田州博
京都女子大学家政学部 曾我和世・中村 愛・岡田倫子・上甲恭平

Effects of Domestic Alkaline Detergents on Strength and Elongation of Wool Fibers Shrink Proofed with Chlorine

Takayuki Okabe^{*1}, Kunihiro Hamada^{*2}, Kazuyo Soga^{*3}, Ai Nakamura^{*3}, Michiko Okada^{*3}, and Kyohei Joko^{*3}

^{*1} Tsuyakin Kogyo Co. Ltd., Konobunakashima, Ichinomiya Aichi 494-0007, Japan

^{*2} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

^{*3} Kyoto Women's University, Kita-hiyoshi, Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 605-8501, Japan

Abstract : Kroy-treated wool and Dichlorocyanuric acid treated wool (DCCA-treated wool) were selected for wool fibers shrink proofed with chlorine. The laundering treatment with domestic alkaline detergents included any proteolytic enzyme decreased the strength and elongation at break of DCCA-treated wool with increasing of the laundering treatment time, but led to no significant changes for intact and Kroy-treated wool. From SEM images of fiber surface and cross section of each wool sample before and after the laundering treatment, it was found that cell membrane complex (CMC) regions in both cuticle and cortex phase of DCCA-treated wool fibers were damaged by the detergents. It was suggested that CMC structure of DCCA-treated wool fibers was deteriorated extremely, but that of Kroy-treated wool fibers was almost retained its original form as well as intact wool fibers. It was considered that DCCA-treated wool was decreased of the structural function of CMC to resist entering of enzyme and surfactant in cortex region, and it was became easy to receive any action of the detergent.

(Received 8 February, 2008 ; Accepted 20 May, 2008)

1. 緒 言

羊毛繊維製品の水系洗濯における収縮現象は、羊毛繊維の特質であり、製品の品位を著しく落とすことになる。これを避けるために羊毛繊維製品は塩素系や石油系溶剤による洗濯を行ってきた。しかし、近年、溶剤を用いることの環境及び人体への負荷、家庭で洗濯できない、水性汚れが除去されにくいといった課題が持ち上がり、水系洗濯を可能とする防縮加工への要求が高まってきた[1]。

羊毛繊維の防縮加工には、既にいくつかの方法が提案されている[2-5]。この中でトップや糸に対してはクロイ加工、布に対してはDCCA加工が多用されている[6]。

防縮加工を施した羊毛繊維製品に対して消費者は、その製品取り扱い表示に準じて、家庭洗剤を用いた家庭洗濯を行うことになる。現在の衣料用弱アルカリ洗剤にはプロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、アミラーゼなどの酵素が配合されている。これらの酵素は、汚れを分解・除去し、洗浄性を高める働きをしている。中でもプロテアーゼは、タンパク質の加水分解を促進させて汚れを落

とすことから、洗剤の重要な補助剤である。

ところが、羊毛繊維はそれ自体がタンパク質であるため、プロテアーゼなどの酵素的作用を受けて分解される[7-9]。そのため、羊毛繊維製品の家庭洗濯に用いる洗剤には、酵素を含まない中性洗剤が推奨されている。中性洗剤を使用した水系洗濯による形態変化および特性変化に関する研究は既に行われており、スケール除去により防縮加工をした場合には、風合い、防しわ性、ドレープ性、フィブリル化などに及ぼす洗濯による影響が小さいという結果が報告されている[10-12]。しかし、洗浄性の優れた弱アルカリ洗剤による洗濯の影響については、プロテアーゼが配合されていること、アルカリ性であることなどにより、羊毛繊維が損傷されるとして詳細な研究は行われていない。

我々は、弱アルカリ性の洗剤が使用できる耐酵素分解性を有する羊毛繊維の開発をめざし研究を進めており[13]、その基礎資料として、未加工羊毛および防縮加工羊毛に対する洗剤成分の作用について検討を行っている。本報では、防縮加工羊毛としてクロイ加工羊毛、DCCA

加工羊毛を選び、市販弱アルカリ性洗剤による洗濯後の強度および伸度の変化を検討するとともに、洗剤成分の作用機構について考察することを試みたので報告する。

2. 実験

2.1 羊毛試料

メリノウール の未加工糸(日本毛織株, 48 番双糸)と、防縮加工糸としてメリノウール のクロイ加工糸(カネボウ繊維株, 48 番双糸, ハーコセット処理なし)および DCCA 加工糸(東亜紡織株, 52 番双糸)をクロロホルム 8 時間のソックスレー抽出することにより精製した後, 100℃ で 10 分間熱風乾燥して使用した。

2.2 洗剤

洗剤には、衣料用合成洗剤として市販の酵素入り弱アルカリ性洗剤 4 種類(A~D)を用いた。それぞれの洗剤に含まれている成分については表 1 にまとめた。

2.3 洗濯方法

洗剤溶液は、各洗剤に示されている標準濃度条件で 40℃ の蒸留水に溶解させて調製した。

洗濯は、各洗剤に示されている標準浴比となるように洗剤溶液中にカセ状の羊毛試料を入れ、インキュベーターを用いて 40℃ で 60 分間振とう後、イオン交換水ですすぐ脱水、100℃ で 10 分間熱風乾燥することで行った。この一連の処理を洗濯 A とし、1 回から 5 回まで繰り返して行った。また、同一条件で振とうせずに 24 時間漬け置きすることでも行った。この処理を洗濯 S とし、1 回から 10 回まで繰り返して行った。

2.4 強伸度の測定

JIS L 1095 の引張強さ測定方法に従い、定速緊張型試験機を用いて羊毛試料 1 試料につき 20 本ずつ引張破断強度および引張破断伸度を測定し、その平均値を強度および伸度の値とした。

洗濯未処理状態での強度および伸度に対する処理後の強度および伸度の割合を、それぞれ強度保持率および伸度保持率とした。

Table 1 Composition of domestic alkaline detergents used for this experiment. a: anion, n: non-ion, +: presence, -: absence.

Detergent name	A	B	C	D
Surfactant ionicity	a/n	a/n	a	a
Enzyme (Protease)	+	+	+	+
Bleaching agent	-	-	+	-
Fluorescent whitening agent	+	+	+	+

2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

羊毛試料の表面および引っ張り破断面の形状を走査型電子顕微鏡 SM-520(日本電子株)を用い、常法に従い試料を金蒸着し、加速電圧 10kV で観察した。

2.6 アルカリ溶解度

羊毛試料を 0.1N の水酸化ナトリウム水溶液により 65℃, 1 時間処理した時の重量減少率をアルカリ溶解度とした[14]。

3. 結果と考察

3.1 洗濯試験

洗剤 A~D を用いて洗濯 S を 1 回行ったときの未加工羊毛、クロイ加工羊毛および DCCA 加工羊毛に対する強度と伸度を測定し、その結果を図 1 に示した。なお、図中のブランクは、洗剤を使用しないで洗濯を行った場合を示している。

強度および伸度のいずれにおいても、未加工羊毛およびクロイ加工羊毛では、洗剤の種類による差はほとんど見られず、ブランクの場合とほぼ同等の値であった。これに対して、DCCA 加工羊毛では、洗剤の種類による明確な差が見られ、洗剤 A, B および C の場合にブランクに比べて明らかに強度、伸度ともに大きく低下した。特に、洗剤 C の場合には最も影響が大きく、伸度はブランクに比べて半分程度にまで低下した。

次に、洗剤 C を用いて洗濯 A および洗濯 S を繰り返して行った時の影響について検討した。未加工羊毛、クロイ加工羊毛および DCCA 加工羊毛に対する強度と伸度を測定し、その結果を強度および伸度保持率で図 2 に示した。

洗濯 A において、未加工羊毛およびクロイ加工羊毛の場合の強度では洗濯回数による低下は見られず、伸度においては繰り返し 5 回で 80~90% の保持率を示した。それに比べて、DCCA 加工羊毛の場合には、洗濯回数の増加に伴って強度、伸度ともに著しく低下し、繰り返し 5

Fig. 1 Effects of laundering treatment used soaking method to 1 time with different detergents on the strength and elongation at break for wool samples. Blank means the absence of detergent. S: Strength at break, E: Elongation at break. □: Intact wool. ▨: Kroy-treated wool. ■: DCCA-treated wool.

Fig. 2 Changes of the breaking strength and elongation retention of wool samples on laundering treatment times used agitating and soaking method with detergent C. S-R: Strength retention at break, E-R: Elongation retention at break.
 ◆: Intact wool. -■-: Kroy-treated wool.
▲.....: DCCA-treated wool.

回で強度保持率は約 50% に、伸度保持率は約 20% になった。一方、洗濯 S の場合も洗濯 A と同様な変化が見られたが、同じ洗濯回数における強度および伸度保持率の低下は洗濯 S の方が大きく、特に DCCA 加工羊毛の伸度保持率は繰り返し 5 回で約 30%、10 回で 20% 以下にまで低下した。

以上の実験結果から、弱アルカリ性洗剤を使用した洗濯による羊毛繊維の強度および伸度の低下は、洗剤の種類によって大きく異なり、本実験に用いた洗剤の中では、洗剤 C が最も強度および伸度を低下させた。また、羊毛繊維の防縮加工の有無や防縮加工の種類によってもその影響の受け方が異なり、本実験に用いた未加工羊毛、クロイ加工羊毛、DCCA 加工羊毛の 3 種類の羊毛試料の中では、DCCA 加工羊毛がその影響を最も受けやすいことが明らかになった。

さらに、各試料の洗濯 A による強度および伸度の変化が機械的衝撃を与えない洗濯 S の場合と同様であることから、本実験では、機械的衝撃による損傷はないか、あるいは強度および伸度の変化に影響を与えない程度であると見なすことができた。

3.2 洗剤成分の影響

本実験に用いた洗剤の中で最も影響が顕著に表れた洗剤 C を採りあげて、どの洗剤成分が羊毛試料の強度および伸度に影響をおよぼしているかを、DCCA 加工羊毛を用いた洗濯 A を繰り返し 5 回行うことにより検討した。

表 1 に示したように、洗剤 C には、酵素が含まれている。そこで、含有されている酵素の影響を調べるため、洗剤 C の水溶液を煮沸して酵素を失活させた場合の強伸

Fig. 3 The strength and elongation at break of DCCA-treated wool after five repeated laundering treatment used agitating method in the detergent C solution with and without boiling treatment. Blank means the absence of detergent. S: Strength at break, E: Elongation at break.
: Blank. ▨: Detergent C solution without boiling treatment. ▩: Detergent C solution with boiling treatment.

度を煮沸しない場合の強伸度と比較した。その結果を図 3 に示す。

煮沸処理溶液での洗濯後の強度・伸度とも、未煮沸溶液での洗濯後のそれらと比べ、明らかに高い値を示した。しかし、ブランク処理の強伸度と比べて若干低い値であった。

この結果から、洗剤中の酵素成分が羊毛繊維の強伸度を著しく低下させることが確認できた。また、煮沸処理をした場合でも、ブランクに比べると強度、伸度ともに若干低下していることから、酵素以外の洗剤成分も強伸度に若干影響していると考えられた。したがって、洗剤 C での洗濯に伴う強伸度の低下は、酵素と他の洗剤成分との相乗作用によるものである。

3.3 表面および破断面の変化

次に、洗剤成分が羊毛試料にどのように作用しているかの知見を得るために、SEM を用いての側面および破断面の形態観察を行った。洗剤 C での洗濯 A を繰り返し 5 回行った時の羊毛試料の表面形状の変化と破断面形態の変化を図 4 に示す。

未加工羊毛およびクロイ加工羊毛の表面形態は、洗濯前後でほとんど変化が見られない。一方、DCCA 加工羊毛では、洗濯前に確認できるスケールが洗濯後には多くが脱落して失われている。また、破断面形態においても、未加工羊毛およびクロイ加工羊毛は、洗濯前後でほとんど変化が見られないのに対して、DCCA 加工羊毛では、洗濯前の垂直に切断した形態から洗濯後はコルテックス細胞がフィブリル形状に大きく変化した繊維が観察でき、洗剤成分が細胞膜複合体 (CMC) 域に作用して細胞間の接着性を低下させていることがわかる。

これらの結果から、洗濯 A の繰り返し 5 回では、洗剤成分は主に CMC 域に作用し、クチクル細胞間、クチクルコルテックス細胞間およびコルテックス細胞間の接着性を低下させるように働くと考えられる。しかし、未加工

< Surface morphology >

< Cross section morphology
at extending break >

Fig. 4 SEM images of fiber surface and cross section of each wool sample before and after the laundering treatment for 5 time used agitating method with detergent C. a: Intact wool, b: Kroy-treated wool, c: DCCA-treated wool.

羊毛やクロイ加工羊毛では、見かけ上 CMC に作用していないように見える。

ここで、酵素を含め洗剤成分の作用機構を確認するため、CMC の構造変化にともなう各羊毛試料の強伸度変化について検討することとした。

3.4 細胞膜複合体の構造変化の影響

3.4.1 溶剤抽出処理の影響

有機溶媒は CMC の構成成分である非ケラチンタンパクや遊離脂質を抽出し、CMC の構造を乱す働きのあること

Table 2 Breaking strength and elongation of different modified wool samples treated by chloroform and 50%-propanol (IPA) aqueous solution.

Wool Sample	Chloroform treating	
	Strength (N)	Elongation (10 ⁻³ m)
Intact wool	2.78	82.7
Kroy-treated	2.85	81.2
DCCA-treated	3.18	71.7

Wool Sample	50%IPA treating	
	Strength (N)	Elongation (10 ⁻³ m)
Intact wool	2.96	62.3
Kroy-treated	2.73	49.4
DCCA-treated	2.94	32.3

はよく知られている [15]。

表 2 は 60℃ の 50% イソプロパノール (IPA) 水溶液で 24 時間溶剤抽出 (IPA 処理) をして乾燥した各羊毛試料の強度および伸度を、前述のクロロホルム処理 (CH 処理) のそれらと比較して示したものである。

いずれの羊毛試料も、強度に関しては IPA 処理後の値が CH 処理後のそれとほとんど変わらないことがわかる。それに対し、伸度は各羊毛試料とも明らかに低くなっており、特に防縮加工羊毛、その中でも DCCA 加工羊毛の伸度が著しく低下している。

このことから、IPA 処理にともなう CMC の構造変化は CMC 成分の“すべり”を減少させるように働くが、すべり後の細胞間接着強度にはほとんど影響していないと考えられる。また、防縮加工は、CMC の構造に対して IPA の作用を受け易くさせており、その程度は DCCA 加工の方がクロイ加工に比べ幾分大きいものと推察される。

3.4.2 溶剤抽出後の洗濯試験

次に、表 2 に示した溶剤処理試料に対して、洗剤 C による洗濯 A を繰り返し 5 回まで行った時の強伸度変化を測定した。その結果を図 5 に示した。図にはブランク処理の結果を併せて示した。

まず、未加工羊毛の場合、強度および伸度ともにブランク処理と洗剤を用いた洗濯においてほぼ同じ傾向の変化を示している。すなわち、CH 処理では、強度は洗剤成分の影響は見られず、繰り返し 5 回後までほとんど変化していない。それに対して、伸度はブランク処理と洗剤を用いた洗濯で全く同じ挙動を示したが、繰り返し 3 回で若干低下する結果が得られた。一方、IPA 処理では、強度及び伸度ともにブランク処理と洗剤を用いた洗濯で全く変化が見られなかった。

このことは、まず、CH 処理した羊毛試料は、ブランク処理によっても抽出される CMC 成分が存在し、その成分が抽出されることによって若干伸度が低下することを示している。

Fig. 5 Effects of detergent C and pretreatment with different solvents on the strength and elongation at break of wool samples to laundering treatment used agitating method for 5 times. S: Strength at break, E: Elongation at break. ◆: Laundering treatment with detergent C. ◇: Blank (Laundering treatment without detergent). <CH>: Pretreatment with chloroform. <IPA>: Pretreatment with 50% isopropanol solution.

また、羊毛繊維の本来の構造が保たれている未処理羊毛の場合、IPA 処理によって変化した CMC 構造は、洗剤成分(特に酵素)の作用に対する強度耐性を維持していることを示している。言い換えれば、IPA 処理ではブランク処理で抽出される成分は既に除去されているために、ブランク処理および洗剤を用いた洗濯によっても強度および伸度ともに変化がなかったものと考えられる。

一方、防縮加工羊毛では、溶剤処理によって CMC 構造が変化した場合においても、クロイ加工と DCCA 加工では前述した結果と同様に、洗濯の作用に差異が認められる。クロイ加工羊毛では、CH 処理において洗濯回数が増加した場合に強度・伸度ともに若干低下するようである。それに対し、IPA 処理では、洗濯回数の影響は認められず、未処理試料と同様に CMC に作用していないと言える。ところが、DCCA 加工羊毛では、CH 処理、IPA 処理のいずれにおいても洗濯回数の増加とともに強度・伸度は著しく低下した。この結果は、IPA 処理による CMC の構造変化にかかわらず、DCCA 加工で既に変化した CMC の構造が、洗剤成分の作用に対する抵抗性を失っていることを示している。このことが、繰り返し 5 回での強度および伸度の値が、CH 処理の場合と IPA 処理の場合とでほぼ同一の値を示したものと考えられる。

以上の結果、IPA 処理した未加工羊毛と DCCA 加工羊毛との洗濯耐性の差異から、IPA 処理による CMC 構造の変化と DCCA 加工による CMC 構造の変化は、化学的には全く違う変化であることがわかる。この違いは、DCCA 加工での反応分子である塩素は細胞表面に存在する結合脂質を分解することから[16]、この加工が CMC を構成する脂質層、特に結合脂質におよぼす作用の違いであると考えられた。

3.5 防縮加工羊毛間での相違点

本実験での市販弱アルカリ洗剤による繰り返し洗濯では、クロイ加工羊毛と DCCA 加工羊毛でも全く異なる損傷挙動を示し、クロイ加工羊毛では洗剤に含まれる酵素作用に耐性が有る結果となった。しかしながら、前報[13]で報告したように、ハーコセット処理をしていないクロイ加工羊毛は、アルカリプロテアーゼであるサビナーゼの 5% 水溶液(温度 60℃)での処理により、重量減少するとともに強度・伸度が著しく低下する。本実験で用いたクロイ加工羊毛も前報と同一試料であり酵素の作用を全く受けない試料ではない。

一般に羊毛が染色加工などにより損傷を受けた場合、その損傷度の目安としてアルカリ溶解度が用いられる。表 3 に今回用いた羊毛試料のアルカリ溶解度を示した。

Table 3 Alkali solubility (%) of wool samples.

	Intact wool	Kroy-treated wool	DCCA-treated wool
Alkali solubility	13.5%	25.0%	17.5%

この表から、クロイ加工羊毛のアルカリ溶解度が他の試料のそれより高く、クロイ加工により損傷を受けていることがわかる。これらのことから、クロイ加工は酵素作用を受けるにもかかわらず、洗濯では洗剤に含まれる酵素の作用を受けていないことになる。この理由については、次のように考えている。

洗剤に含まれる洗剤濃度は不明であるが、前報での酵素処理溶液と比べてかなり濃度が低い。クロイ加工羊毛の場合は、この酵素の大部分が表面層のクチクル成分(エンドクチクル)に吸着し、CMCへ浸透作用する酵素濃度がかなり低くなると考えることができる。このことは、図4に示したクロイ加工羊毛の表面形態写真において、洗濯前のエンドクチクル表面が洗濯後はスムーズな表面に変化していることから支持される。それに対し、DCCA加工羊毛では、クチクル細胞の表面脂質は損傷し親水化しているが、クロイ加工羊毛のように酵素の大部分を吸着するにいたらず、残存酵素がCMC域に浸透し分解を引き起こしていると考えられる。

すなわち、防縮加工羊毛間での洗剤Cでの洗濯による影響度の違いは、洗剤に添加された酵素濃度が絶妙な濃度であったことに起因すると考えることができる。

4. 結 論

家庭洗濯用として市販されている弱アルカリ性洗剤の中には、洗濯によって防縮加工羊毛の強度および伸度を低下させるものがあり、その度合いは洗剤の種類によって異なった。また、防縮加工への洗剤による強度および伸度への影響は、防縮加工の種類によって異なり、繰り返し洗濯によってその差が明確となった。

本研究で防縮加工羊毛として用いたクロイ加工羊毛とDCCA加工羊毛の結果を比較すると、DCCA加工羊毛に対する弱アルカリ性洗剤による影響の方が明らかに大きく、クロイ加工羊毛への影響は未加工羊毛とほとんど同等であった。さらに、洗剤によるこのような強伸度への影響は、主として洗剤中の酵素の作用によるものであった。

SEM観察により洗濯後の各羊毛試料の形状変化を観察した結果、未加工羊毛およびクロイ加工羊毛は、表面および破断面ともにほとんど変化していなかったが、DCCA加工羊毛の場合には、クチクルの剥離とフィブリル化が

認められ、繊維の表面及び内部の両方において分解が進行していることが確認できた。

以上の結果から、羊毛繊維の各細胞を接着成分として働くCMCが本来有している構造は、洗剤成分の主剤である界面活性剤や添加剤である酵素の作用に対して強い抵抗性を保有しているが、防縮加工での酸化作用によりこの構造が崩れると、この抵抗性が低下し洗剤成分の作用を容易に受け、CMCが持つすべり機能や接着機能が失われることで、羊毛繊維の強度および伸度が低下したと考えられた。

文 献

1. I. Hiroshi and E. Teramae, *Dyeing and Finishing*, **36**, 215 (2001).
2. R. J. McPhee, *Text. Res. J.*, **30**, 358 (1960).
3. K. R. Makinson and J. A. Read, *Proc. 5th Int. Wool Text. Res. Conf.*, **3**, 317 (1976).
4. M. Tahara, N. Mabuchi, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **59(4)**, 153 (2003).
5. Y. Yoshimura, T. Ohe, and I. Abe, *Textile Processing Technology*, **36(11)**, 671 (2001).
6. M. Kaimori, *Dyeing Industry*, **32(12)**, 583 (1984).
7. M. Kitano, H. Kato, H. Ohno, and S. Yokoyama, *Dyeing and Finishing*, **43(3)**, 101 (1991).
8. Koizumi, *Textile Processing Technology*, **27**, 234 (1992).
9. E. Heine and H. Hocker, *Rev. Prog. Coloration*, **25**, 57 (1995).
10. M. Maezima, *Kasei Gakkaishi*, **45(9)**, 821 (1994).
11. K. Susukida, *Mie Univ. kyoikugakubu Sizenkagaku Kenkyu Kiyo*, **33**, 95 (1982).
12. K. Arai, K. Inao, M. Oka, N. Yamashita, and K. Hukatsu, *Kumamoto Pref. Univ. Seikatukagakubu Kiyo*, **4**, 21 (1998).
13. T. Okabe, K. Hamada, A. Shimizu, H. Matsumoto, and K. Joko, *Sen'i Gakkaishi*, **63(3)**, 60 (2007).
14. I.W.T.O., *Specification of Test Method, IWTO*, **4**, 60 (E).
15. J. D. Leeder, D. B. Bishop, and L. N. Jones, *Text. Res. J.*, **53**, 402 (1983).
16. A. P. Negri, H. J. Cornell, D. E. Rivett, *Text. Res. J.*, **62(7)**, 381 (1992).