「ウール」特集

ウールのバイオ加工

西村 悌二郎

1. はじめに

バイオテクノロジーは遺伝子組み替え、細胞融合、動植物細胞の大量培養、バイオリクターを主なテクノロジーとする科学技術で、多くの分野に対してバイオテクノロジーの応用が研究^{1,2)}されている。その中で、繊維産業におけるバイオテクノロジーの応用は主として酵の基質特異性を利用した酵素利用技術であり、「バイオ加工」という言葉で新しく展開されている。

2. 繊維産業と酵素のかかわり

繊維加工に関連する酵素^{1,3,4)}には α -1, 4 グリコド結合を分解するエンド型アミラーゼ、蛋白質のペプチド結合を分解するエンド型及びエキソ型プロテアーゼ、脂肪（グリセリド）を分解するリパーゼ、セルロース鎖の β -1, 4 グリコシドを分解するエンド型セルラー、ペクチン質の α -1, 4 グリコシド結合を分解する

るペクチナーゼがある。

繊維産業での酵素の利用は古く、絹の精練にはセリシン、蛹油などの不純物がプロテアーゼ、リパーゼなどの作用で、麻の精練にはペクチン、リグニン、ゴム質などの不純物がペクチナーゼ、ヘミセルナーゼなどの作用で分解除去されている。綿の糊抜きには、以前、麦芽アミラーゼ、麴菌アミラーゼが用いられたが、現在では、液化型の細菌アミラーゼが主に使用されている。

このように繊維加工への酵素の利用は不純物の除去を目的としたものであったが、最近では、不純物除去以外の目的として綿及び再生セルロース繊維にセルラーゼを応用して繊維表面の改質、風合いの改良、また、羊毛繊維にプロテアーゼを応用して防縮性の付与、風合いの改良、光沢の付与などのバイオ加工が行われている。繊維産業において現在までに利用されている酵素処理工程を第1図⁵⁾に示す。

3. 羊毛への酵素の作用

羊毛の繊維構造は第2図⁶⁾のようにクチクル細胞とコルテックス細胞の集合体であり、これらの細胞はCMC（細胞膜複合体）により接合されている。又、第1表⁷⁾

図1 酵素処理工程

図2 羊毛繊維の構造

筆者紹介 TEIJIRO NISHIMURA

Wool Division, Unitika Ltd.

ユニチカ株式会社ウール事業本部宮川工場 毛織・整理課 課長

筆者は、羊毛の染色仕上加工を専門とされ、長年に亘って種々の羊毛加工技術の開発研究に従事しておられる。

本稿では、酵素を用いた羊毛加工について、その効果を中心に解説していただいた。

表1 メリノ羊毛繊維成分の量的関係と性質

組 織 成 分	繊維中の比率 (重量%)	シスチン架橋度 (モル%) ^{a)}	分 類	備 考
クチクル				
エピロクチクル	0.1	6.0	ケラチン	疎水性
エキソクチクル	6.4	10	ケラチン	
エンドクチクル	3.6	1.6	非ケラチンタンパク質	親水性
コルテックス				
マクロフィリブル	74	~7	ケラチン	
核残留物 + マクロフィブリル間物質	12.6	1.6	非ケラチンタンパク質	親水性
細胞膜複合体				
脂 質	0.8		非タンパク質	アルコール可溶
可溶性タンパク質	1.0	1.1	非ケラチンタンパク質	親水性
抵抗性質	1.5	5.0	ケラチン	還元+酵素 処理では不溶

a. (シスチン+半シスチン酸)として計算した値

はメリノ羊毛繊維成分の量的関係と性質を示したもので、羊毛繊維はケラチン質と非ケラチン質から成っている。エンドクチクルのような非ケラチン質はシスチンの含量の低い蛋白質成分で、蛋白質分解酵素で容易に消化抽出される成分である。一方、エピクチクル、エキソクチクルのようなケラチン質は構成アミノ酸中にシスチン含量が高く、高次構造のために難酵素分解性で酵素の作用を受けないあるいは受けにくい性質である。但し、(1)加熱変性。(2)アルコールなどの有機溶媒、尿素などの蛋白質溶解助剤、表面活性剤、酸またはアルカリなどによる変性。(3)シスチン結合を有する蛋白質に対して酸化あるいは還元によりシスチン結合の開裂。(4)粉末化など前処理^{9,10)}を施して酵素を作用させると消化されることがわかっている。

H. ZahnはFriedman らのプロナーゼ処理による羊毛繊維の強度低下の実験から酵素の羊毛繊維への作用を次のように考えている⁷⁾。

- (1)酵素は非ケラチン質のみならず、ケラチン質もある程度分解する。
- (2)酵素はCMCの一部を破壊し、CMC内のコンプレックス構造を弱める。
- (3)酵素はケラチンとCMCを接合したり、細胞を安定化させる機能を有する蛋白質(存在するか否か未知)を分解する。

以上のように羊毛繊維のケラチン質、非ケラチン質への蛋白質分解酵素の作用から考えると、いかにCMCを含む羊毛繊維内部コルテックスを損傷させないで、羊毛

の繊維表面に蛋白質分解酵素を作用させるかが繊維の強度保持という観点から重要なポイントであり、種々の工夫がなされている。

蛋白質分解酵素プロテアーゼは市販されており、酸性プロテアーゼ、中性プロテアーゼ、アルカリプロテアーゼがある⁸⁾。

現在に至るまで、蛋白質分解酵素を主体に用いて防縮性、風合い改良を付与する方法^{11,12)}、酸化剤などを用いて羊毛繊維のクチクルとコルテックスの接合部位に予め前処理を行い、その後、蛋白質分解酵素を作用させ、スケールを分解除去し、風合い改良、防縮性、光沢を付与する方法¹³⁾が行われている。後者の方法は、古くから「うぐいすの糞」が美容剤として使用されてきたが、これは糞に含まれる酵素が蛋白質、脂肪などを分解するので、荒れた古い肌に触媒的に作用し、可溶性の生成物として洗い落とし、新しい艶のある肌を生み出す現象に似ている。

また、AOXの環境問題に端を発する無塩素防縮加工として、スイスのシェーラー社がITMA91にて、スーパーウォッシュEプロセスを発表しており、注目されている。

4. スピオ加工羊毛の特徴

ユニチカ(株)ウール事業本部では羊毛にバイオテック処理を行った「スピオ」(Super Bio)を販売している。

スピオはダイラン防縮前処理後、蛋白質分解酵素、バイオを反応させたオフスケール羊毛であり、従来からあるダイラン防縮加工のもつ白度の良さに、バイオ加工の

表2 羊毛試料

加工の方法	備 考
1.無加工羊毛	
2.ダイラン防縮加工羊毛	酸化剤/塩素化剤処理
3.ハーコセット加工羊毛	防縮前処理/樹脂処理
4.スピオ加工羊毛	防縮前処理/蛋白質分解酵素処理

(a)無加工羊毛

(b)ダイラン防縮加工羊毛

(c)スピオ加工羊毛

図3 羊毛繊維の電顕写真

フトさ、光沢の良さを加味したスーパーウォッシュ規のバイオテック加工羊毛である。

まず、スピオ加工羊毛の特徴を比較検討するために第表の試料も併せて検討した。全て試料は平均繊維径 0μ の羊毛トップを用いて、それぞれの方法で加工後、手2/48梳毛メリヤス糸を防出し、カバーファクター11の編地を作成した。

1.1 電顕写真による繊維表面形状

走査型電子顕微鏡を用いて得られた羊毛繊維の表面形状写真を第3図に示す。ダイラン防縮羊毛は表面にややわが発生し、スケール自体が完全に除去されておらず、ケールのエッジが丸みをおびた表面形状となっている。これに対して、スピオ加工羊毛は繊維表面にしわの発生なく、蛋白質分解酵素の作用によりスケール表面がほぼ完全にしかも、均一に分解除去されて、いわゆる、オスケール形状となっている。

1.2 糸の引っ張り強さ及び伸び率

IS L1095.7.5の定速緊張形引っ張り試験機を用いて定した糸の引っ張り強さ及び伸び率の結果を第3表に示す。スピオ加工糸の引っ張り強さは繊維の表面状態がフスケールになっているにもかかわらず、ダイラキ防

表3 引っ張り強さ及び伸び率

加工の方法	引っ張り強さ	伸び率
1.無加工羊毛	292gf	13.1%
2.ダイラン防縮加工羊毛	280	17.6
3.ハーコセット加工羊毛	285	20.2
4.スピオ加工羊毛	278	18.3

縮加工糸と同程度あり、スピオ加工羊毛は蛋白質分解酵素の作用が羊毛繊維内部に及ぶことなく、表面に限定されていることを示している。

4.3 耐洗濯収縮性

カバーファクター0.41の編地をIWS TM31、ウエスケーター法により、7Aの緩和収縮を行った後、5Aのフェルト収縮を3回、5回、10回行い、試料の寸法変化から面積フェルト収縮率を求め、その結果を第4表に示す。

無加工羊毛は吸水状態でクチクルが立ち上がり繊維同士がひっきり絡みあって容易にフェルト化現象を起こすために約60%収縮する。第3図の電顕写真から明かなようにダンラン防縮羊毛はスケールが完全に除去されて

いないため洗濯回数が多くなるとフェルト収縮が起こるのに対して、スピオ加工羊毛は繊維表面が蛋白質分解酵素の作用でオフスケール形状となっているため、摩擦係数の異方性 (D.M.F.) も殆ど0に近くなり、スーパーウォッシュ規格5A×5の2倍の5A×10においても面積フェルト収縮率が2.8%とほとんど編地の寸法変化もなく優れた防縮性を有している。

4.4 白色度

マクベス MS-2020分光光度計を用いて測色し、JIS L1015.C法 (ハンター法) により白色度を評価した結果を第5表に示す。

ダイラン防縮加工羊毛は防縮加工羊毛の中でも白色度

表4 耐洗濯収縮性(面積フェルト収容率)

加工の方法	5A×3	5A×5	5A×10
1.無加工羊毛	58.6%	60.7%	62.3%
2.ダイラン防縮加工羊毛	12.5	24.5	36.5
3.ハーコセット加工羊毛	2.2	3.8	7.5
4.スピオ加工羊毛	2.0	2.2	2.1

表5 白色度(ハンター法)

加工の方法	L	a	b	W
1.無加工羊毛	83.7	-2.2	14.5	78.08
2.ダイラン防縮加工羊毛	85.8	-2.5	14.2	79.76
3.ハーコセット加工羊毛	84.7	-2.4	14.0	79.13
4.スピオ加工羊毛	85.9	-2.1	13.8	80.18

表6 光沢度

加工の方法	光沢度(Gf)
1.無加工羊毛	0.12
2.ダイラン防縮加工羊毛	0.13
3.ハーコセット加工羊毛	0.13
4.スピオ加工羊毛	0.15

が良いのが特徴で無加工羊毛よりも優れており、ハーコセット加工羊毛は樹脂が適用されているので、ダイラン防縮加工羊毛より低い白色度である。これに対してスピオ加工羊毛は北野ら⁹⁾の報告にあるように酵素の作用により白色度が向上し、スーパーウォッシュ加工羊毛として優れた白色度を有している。

4.5 光沢度

デジタル変角光沢計 UGV-50 (スガ試験機製) を使用し、入射角、受光角をともに45°に固定し試料を試料内で回転させる Jeffries 法にて測定し測定値は電圧 mV で表示し、光沢度として Gf を算出した結果を第6表に示す。衆知のごとく光沢度は羊毛繊維表面の形状と密接な関係があり、光沢度 Gf はスケールの分解除去の割合が大きくなる程高い数字となる。

オフスケール形状のスピオ加工羊毛は光沢度 Gf が最も高く、これは蛋白質分解酵素によりスケールが分解除去され繊維表面が平滑化されて鏡面反射率が高くなりシルクに近い光沢をもっていることを示している。

4.6 風合い

カトーテック製の風合い計測装置を用いて、圧縮特性、表面特性、曲げ特性を計測し、その結果を第7表に示す。圧縮特性 WC は圧縮変形に要する仕事量であり、表面特性 MIU は摩擦係数で平滑さがある。そして、曲げ特性 B は大きい程硬いことを意味している。

従って、スピオ加工羊毛の編地は獣毛繊維のように繊維表面が平滑で、しかも、ソフト感とふくらみのある特徴をもっていることがわかる。

4.7 染色性

1.5% o.w.f Lanazol Blue 3G (Ciba-Geigy 製, 反応性染料), 1.0% o.w.f Albigal B (Ciba-Geigy 製, 均染剤), 1.0% o.w.f 酢酸, 4.0% 酢酸アンモニウムを用いて染色し, 30℃より10℃ごとの各ステップにおける残浴の透過度を測定することにより染色性を評価し, その結果を第4図に示す。ハーコセット加工羊毛は防縮加工時に適用された樹

表7 風合い

加工の方法	圧縮特性	表面特性	曲げ特性	
	圧縮仕事量 WC	摩擦係数 MIU	曲げ剛さ B	曲げヒステリシス 2HB
1.無加工羊毛	0.415	0.190	0.048	0.040
2.ダイラン防縮加工羊毛	0.430	0.186	0.043	0.033
3.ハーコセット加工羊毛	0.432	0.182	0.040	0.033
4.スピオ加工羊毛	0.435	0.179	0.036	0.030

但し, 単位 WC: gf・cm/cm² MIU: 無次元

B: gf・cm²/cm 2HB: gf・cm/cm

染料吸率(%) 1.5% o.w.f Lanazol Blue 3G

図4 各種試料の染色挙動

のために、低温領域においてさえも染料が吸着されるで、染色に当たっては染めむらを防止するために染浴PH、昇温に注意が必要である。これに対して、スピ加工羊毛は予め酸化剤前処理を行っているが、染料初期染色はダンラン防縮加工羊毛と殆ど同じで中庸であり、60℃～100℃の領域においても染料の吸着は比較なだらかで、しかも、最終の吸尽も良好である。従って、スピ加工羊毛はスーパーウォッシュ加工羊毛の染色の中では良い染色性をもっているといえる。

5. おわりに

羊毛とバイオテクノロジーのかかわりを中心に紹介するつもりであったが、もともとバイオテクノロジーの野の知識をもっていないため、まとまりのない記述とってお許し頂きたい。

当社においては、約30年前より英国 P.P.T. 社 (Pre-ion Processes <Textiles> Limited) からダイラン防縮剤を導入し各種防縮糸を上市している。ご批評頂けれ

ば幸いである。

羊毛は天然繊維、合成繊維を含めて、羊毛特有の神秘的な高次構造にもとづく素晴らしい機能を有しているが、今後、更に、羊毛の長所を伸ばすためにバイオテクノロジー、プロテインエンジニアリングなど新しい技術との融合(ハイブリット化)が益々不可欠になると考えている。

参考文献

- 1) 宮本武明, 本宮達也: 新繊維材料入門・日刊工業新聞社, (1992)
- 2) 山本 俊: バイオ講習会資料, (1989)
- 3) 皆川 基: 染色工業, **39**, 299, (1991)
- 4) 大西正健: 酵素科学・啓学出版, (1988)
- 5) 川畑弘一, 土屋明人: 染色工業, **38**, 432, (1990)
- 6) 北野道雄: テキスタイル & ファッション, **6**, 286 (1989)
- 7) H. Zahn: Plenary Lecture in proc. 6th Int. Wool Text. Conf., Pretoria, (1980)
- 8) 野田正義, 田治 襄: 加工技術, **25**, 568, (1990)
- 9) 蛋白質, 核酸, 酵素編集部編, “蛋白質実験法(1), (2)”, 共立出版, (1965)
- 10) 宮本武明, 網屋穀之, 稲垣 博: 高分子論文集, **39**, 679, (1982)
- 11) 北野道雄, 加藤八郎, 横山 繁: テキスタイル & ファッション, **6**, 13, (1989)
- 12) H. R. Haeflry: *Textilveredlung*, **24**, 271, (1989)
東洋紡: 特開昭51-99196, 味の素: 特開平3-213574
- 13) ユニチカ: 特開昭55-148468, 倉敷紡績: 特開昭58-144105
中島毛糸紡績: 特開昭61-266676

(平成5年4月14日受理)

22回繊維工学研究討論会(富士シンポジウム)

催: 繊維状材料研究会

賛: 繊維学会ほか

時: 1993年8月8日(日)～8月10日(火)

所: 静岡県裾野市下和田656富士教育研修所 電話
05599-7-0111 新幹線三島駅よりバス40分,
タクシー20分, 富士山の裾野にあります。

コグラム: 8月8日(日)11:00～17:30

セッション1: 繊維, 糸の性質, 開発

セッション2: 繊維の基礎性質

8月9日(月)8:30～17:30

セッション3: 糸の性質, 工程解析

セッション4: 布の力学, ダイナミックス

セッション5: 布および繊維集合体の力学,
水分移動

セッション6: 布設計

ワンポイント講義

8月10日(火)8:30～12:00

セッション7: アパレル生産技術とマネージ
メント

申込期限: 平成5年7月10日, 定員120名

申込先: 606京都市左京区吉田本町 京都大学工学部高
分子化学教室 川端 季雄(富士討論会)

FAX 075-753-5908(問い合わせもファックス
でおねがいします)