(1998年3月30日受付・1998年11月10日受理)

酵素系漂白剤処理綿布の風合い評価

北海道教育大学岩見沢校 小竹森路子・藤本尊子

北海道教育大学札幌校 小松恵美子・山口江利子・森田みゆき

Evaluation of Hand Values of Cotton Weaves Treated by Enzyme Bleaching Agents.

*Michiko Kotakemori^{*1}, Takako Fujimoto^{*1}, Emiko Komatsu^{*2},
Eriko Yamaguchi^{*2} and Miyuki Morita^{*2}*

^{*1}Hokkaido University of Education, Iwamizawa, Iwamizawa-shi, 068-8642 Japan

^{*2}Hokkaido University of Education, Sapporo, Kita-ku, Sapporo-shi, 002-8502 Japan

Abstract : Bleaching system applying horseradish peroxidase (HRP) was lately attracted industrial attention for its economizing energy and its significance to protect the dye transfer. Since fabric mechanical properties should change during processing chemical treatment, it is worth to examine how the physical property changed. And this topic might be most important from the view point of fabric end-use. The fabric physical quality was evaluated objectively on the unfinished/ finished cotton fabrics by using mechanical properties such as tensile, bending, shear, compressional and surface properties from the measurement. Unfinished sample and samples finished with two kinds of bleached system were prepared: one with a mixture of horseradish peroxidase (HRP) and hydrogen peroxide (H_2O_2) and the other with percarbonate. Fabric mechanical properties and hand values derived from physical values were compared among samples and discussed the effect of each systems on the fabric quality. A mixture of horseradish peroxidase (HRP) and hydrogen peroxide (H_2O_2) system reduced the fabrics hairiness and protected the disordering of intra-yarn. These structural change would reflect the high performance of handle values, which was higher than that of the other samples.

(Received 30 March, 1998 ; Accepted 10 November, 1998)

1. 緒 言

過炭酸ナトリウムなどの酸素系漂白剤の使用量は年々増加しているが[1], これを用いた色移り防止条件は, 高アルカリ, 高温なため, 繊維の脆化[2]およびエネルギーコストに問題があるといわれていた[3].

近年, HRP(西洋わさび由来のペルオキシダーゼ)系漂白剤(酵素系漂白剤)によるオレンジIIの退色反応において, 退色速度が過炭酸ナトリウム(従来の漂白剤)を用いた場合より大幅に増大し, ナイロン染色布では変退色せず, 繊維の性能変化も起こらないことが報告された[4-6]. 色移り現象を防止することは, 衣服の管理上重要な課題

であり, この漂白剤の開発および実用化は, 多方面から期待されているところである.

化学的影響に対して一方では, 布は衣服を形成する材料としてその力学的性質は実用上極めて重要であり, 布の性質は諸物理量や風合いとして総合的に携えることが要請される. 繊維生地 of 改善を目的としたセルラーゼ, プロテアーゼの利用は, 酵素の洗剤への活用につき急速に増大しており, それについての研究も増えている[7,8]. しかし, それら化学的処理に伴う風合い変化について総合的に評価されている文献は少ない[8-11]. 最近, 盛と芳賀[12]が, セルラーゼ処理によるセルロース系繊維布の改質について, 風合いの観点から報告していることは

着目される。

本報では、綿布のHRP系漂白処理による諸力学的性質ならびにそれらから算出される風合い値を調べ、従来法である過炭酸ナトリウム系漂白処理の諸力学的性質ならびに風合い値と比較・検討した。この結果は、今後この酵素系漂白剤を用いた洗浄過程での衣料の性能変化を適切に示す基礎を提供するものである。

2. 実 験

2.1 試薬

オレンジIIは和光純薬の試薬を再結晶法で精製し、ろ紙分配クロマトグラムとUVスペクトルで純度を確認して使用した。西洋わさび由来のペルオキシダーゼ(HRP)は和光純薬製(生化学用)を使用した。HRPの濃度はモル吸光係数 $1.02 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ (403nm) [13]を用いて算出し、母液 $\{1.64 \times 10^{-4} \text{ M} (= \text{mol dm}^{-3})\}$ を使用直前に希釈して使用した。 H_2O_2 は和光純薬の試薬特級を使用した。 $6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ 過炭酸ナトリウムは溶液は使用直前に $1.34 \times 10^{-1} \text{ M}$ の炭酸ナトリウムと $2.01 \times 10^{-1} \text{ M}$ の H_2O_2 を混合して調製した。調製には 0.1 M リン酸緩衝液(pH11.5)を使用した。そのほかの試薬は全て市販の特級品を使用し、水はイオン交換水を1回蒸留し、ミリポアで超純水処理したものをを用いた。

2.2 綿布

綿布は実験用平織地を使用した。綿布はエタノール水(=1:1(v/v))混合溶液中で水溶性成分を除去した後、風乾したものを前処理布とした。また、前処理を行っていない綿布を、本論文中では未処理布と呼ぶこととする。

2.3 操作法

2.3.1 綿布の漂白

前処理布20gをビーカーに入れ、浴比が1:50となるように $3.6 \times 10^{-7} \text{ M}$ HRPと $7.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ H_2O_2 を含む $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ トリス-HCl緩衝溶液(pH9.0)950 cm^3 を加え、攪拌を開始した。つぎに、ビーカーに $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ オレンジII水溶液を50 cm^3 加え、20°Cで30分間反応を行った。反応後、取り出した綿布を風乾した。以上の操作を10回繰り返した。

過炭酸ナトリウム系漂白剤を用いる場合には、HRPと H_2O_2 を含むトリス-HCl緩衝液のかわりに、 $6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ 過炭酸ナトリウム溶液950 cm^3 をビーカーに加えて、同様の操作で70°Cで実験を行った。

2.3.2 綿布の表面特性、諸力学特性の測定

試料布3枚について観察、計測を行った。表面特性は、ニコン社製OPTIPHOT金属顕微鏡および専用写真撮影装置にて表面観察をおこなった。

布の諸力学特性(引張り、曲げ、せん断、圧縮、表面特

性および重量)はKES-FB計測システムを用いて、標準高感度測定条件で、標準状態(20°C, 65%RH)にて測定を行った。さらに、各特性値からKN-203-LDY式[14]を用いて、KOSHI(stiffness), NUMERI(smoothness), FUKURAMI(fullness), T.H.V(total hand value)を求め、母平均値差の評価は危険率5%で有意な差のあるものを採用し考察した。

3. 結果および考察

3.1 顕微鏡による表面観察

綿布の漂白処理条件は、綿布に対しHRPおよび過炭酸ナトリウムによる色移り防止の漂白処理の最適条件[5]で行った。Fig.1は未処理布と過炭酸ナトリウム漂白剤処理布およびHRP漂白処理布の写真である。これらを比較すると(c)のHRP漂白処理布においては、織糸の膨張が見られず撚りが堅く糸が締まっており、(a)の未処理布に近い状態であった。これに対し(b)の過炭酸ナトリウム漂白剤処理布では繊維が毛羽立っており、織糸が膨張していた。表面に繊維がほぐれてはみだし、ランダムに絡み合った毛羽の層が観察された。糸を形成している繊維も締まりがなく、見かけの太さもHRP漂白処理、未処理に比べて太くなっていた。過炭酸ナトリウム処理布の糸に上述のような構造の乱れが生じたのは、温度あるいはpHの影響か化学種の影響かは明確ではないが、同一の機械力を加えたのに関わらず過炭酸ナトリウム処理よりもHRP処理の方が布表面の構造に影響がないことが明らかとなった。織密度の差は見られなかった。洗浄操作など布の浸漬により布表面に毛羽立ちが生ずる[15]。過炭酸ナトリウムでは毛羽立ちが生じ、通常の洗浄結果と同様の結果が得られた。さらに基本構造特性値のうち見かけ比重の値は過炭酸ナトリウム布では有意に原布より減少した。したがって、繊維の体積分率も減少しており、有効熱伝導率は大きくなった。HRP処理布では、そのような変化が認められなかった。Ishiiらによるシノン布の酵素処理による詳細な繊維形態観察に関する研究では[16,17]、繊維のマクロボイドが構造特性値に重要な影響を与えていた。本研究においても、処理による繊維形態の変化およびそれにおよぼす処理濃度や時間の影響を、今後詳細に調べることが要請される。

3.2 諸力学特性および風合いの変化

Fig.2に測定した諸力学特性とそれらからKN-203-LDYの式を用いて算出した風合い値をチャート上に示した。各処理とも縦横方向の平均値をプロットした。前掲の写真で観察された結果を反映して、過炭酸ナトリウム処理布では厚さTは原布より大きくなる。それに対しHRP漂白処理布はやや原布より大きくなり、表面特性で平均摩

(a)

(b)

(c)

Fig. 1 Micrographs of surface of cotton weaves with unfinished (a), percarbonate bleaching (b), and HRP bleaching (c).

擦特性MIUがやや増加, 摩擦係数の変動MMDが小さいことから表面が平滑になっていることが現れている。過炭酸ナトリウム処理によって厚さが増した結果は, これまで報告された[18]ステープル布での洗濯処理での繊維集束の乱れがそれを招くことと一致する。しかし, HRP処理にはこの現象が生じず, この酵素漂白系の家庭洗剤への配合による製織仕上げ時の加工風合いの維持の可能性を示唆する。曲げ剛性Bやせん断剛性Gは, 両処理により原布よりもやわらかくヒステリシスも小さくなり, 弾性的になることがわかる。引張り特性については, 両処理の影響がほかの力学量にくらべ大きく現れた。最大荷重50gf/cmまでの伸長率EMは両処理とも未処理に比べ増加し, HRP処理布では縦横方向平均で約1.58倍増加し, 過炭酸ナトリウム処理布で2.99倍になっている。引張り変形過程のエネルギー量WTは, 過炭酸ナトリウム処理布(b)では未処理布(a)と比較して2倍以上の値を示す。それに比べHRP処理布(c)では1.4倍の増加であり, 危険率5%で有意な差が確認された。

また, 諸力学特性値から変換式を用いて算出される風合い値(Fig.2)では, 過炭酸ナトリウム処理をするとFUKURAMIが上がりKOSHIや総合風合い値T.H.Vが下がるという変化をもたらすが, HRP処理では未処理に比べKOSHIが小さく, NUMERIが大きくなり, FUKURAMIが増す。これら基本風合い値を用いて算出される総合風合い値T.H.Vでは未処理布とHRP処理との間には危険率10%で有意差が確認されT.H.Vが向上した。一方, 過炭酸ナトリウム処理ではT.H.Vは危険率5%で未処理布との有意差が確認され低下した。以上のことからHRPは移染防止剤としての役割のほかに, 風合いの維持, 改善もできることが数量的に確かめられた。さらに高温, 高アルカリで処理しなければならない過炭酸ナトリウムでの漂白処理により脆化(かたくもろくなる)する[6]ことから, HRPによる漂白処理の方が優れていることが確認された。

なお本研究において, 観察装置の提供など終始御協力いただいた北海道教育大学物理学志尾彌教授に謹んで感謝申し上げます。

文 献

1. D. M. Coons, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 104 (1978).
2. Y. Imabayashi, S. Yoshikawa, *Sen'i Seihin Shohi Kagaku*, **25**, 400 (1992).
3. S. Shikata, *Sen'i Seihin Shohi Kagaku*, **37**, 53 (1996).
4. M. Morita, R. Ito, T. Kamidate, H. Watanabe, *Text. Res. J.*, **66**, 470 (1996).
5. M. Morita, E. Komatsu, T. Kamidate, H. Watanabe,

Fig. 2 Mechanical properties (top chart) and hand values (bottom chart) of samples: unfinished (a), percarbonate bleaching (b), and HRP bleaching (c).

- Sen'i Gakkaishi, 53, 289(1997).
- M. Morita, E. Komatsu, T. Kamidate, H. Watanabe, Sen'i Gakkaishi, 53, 471(1997).
 - K. Ishii, S. Oka, Sen'i Gakkaishi, 39, 479(1983).
 - T. Kitaura, T. Amano, Sen'i Gakkaishi, 52, 441(1996).
 - H. Nolte, D. P. Bishop, H. Hocker, J. Text. Inst., 87, 212(1996).
 - T. Ueshima, "Sangyoyo Koso", Maruzen, Tokyo (1995).
 - M. Yamagishi, Reports of the Shizuoka Prefectural Hamamatsu Textile Industrial

- Research Institute, **25**, 11 (1986).
12. R. Mori, T. Haga, Special Seminar of University of New South Wales, Sydney (1997).
13. B. B. Kimm, V. V. Pisarev, A. M. Egorov, *Anal. Biochem.*, **199**, 1 (1991).
14. S. Kawabata, "The Standardization and analysis of Hand Evaluation—second edition—", The Hand Evaluation and Standardization Committee, the Textile Machinery Society (1980).
15. M. Niwa, T. Mamiya, K. Hurusato, *Kaseigaku Zasshi*, **29**, 180 (1978).
16. K. Ishii, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, 322 (1984).
17. K. Ishii, *Sen'i Gakkaishi*, **44**, 374 (1988).
18. Y. Okamoto, M. Niwa, *Sen'i Seihin Shohi Kagaku*, **23**, 293 (1987).