

研究論文

架橋酵素を利用した羊毛布帛の形態安定加工

茶谷悦司^{*1}、廣瀬繁樹^{*2}、吉村 裕^{*2}

Shape Stability Finish of the Wool Fabric Using Transglutaminase

Etsushi CHAYA^{*1}, Shigeki HIROSE^{*2} and Hiroshi YOSHIMURA^{*2}Owari Textile Research Center, AITEC^{*1*2}

架橋酵素（トランスグルタミナーゼ：TGase）を利用した、羊毛布帛の形態安定加工について検討した。TGaseの反応条件を最適化することにより、羊毛に新規架橋構造を導入し、折目の耐久性を確保しつつ寸法安定性を与えることができた。また、TGaseで架橋安定化した羊毛布帛は、良好なフラットセット性を示し、染色処理という強力なセット条件を経てもしわの固定が抑制されることから、煮絨工程などへの適性が高いと考えられた。

1. はじめに

羊毛たんぱくのシスチン結合を還元剤によって開裂させた後、酸化再結合させる機構を利用した羊毛形態安定加工は、羊毛製品に耐久的な折目を付与したり平面部のしわを防止するための主要な方法となっており、紳士スラックスの折目付けや染色整理工程でのしわ防止等に適用されている。しかし、この方法は、羊毛の含有水分変化に伴う寸法変化（ハイグラルエキスパンション：HE）の増大、外観の劣化（生地表面の波打ち現象や型崩れ等）、還元剤による羊毛の変色や損傷、残留薬剤による皮膚刺激等が指摘されている¹⁾。

この現状に鑑み、本研究の目的は、羊毛繊維製品に優れた折目耐久性、防しわ性を与えると同時に、寸法安定性（HEの低減）を付与し、加えて他の諸性能を劣化させない新規加工技術を確立することである。架橋酵素（トランスグルタミナーゼ：以下TGaseと表記）による羊毛形態安定加工は、シスチン結合の開裂再結合機構によらず、新しい架橋構造を羊毛繊維に導入するため²⁾、諸物性を低下させず形態を安定化させることができると考えられる。

ここでは、染色整理工程（煮絨工程など）で使用される還元剤（二亜硫酸ナトリウム（以下SBと表記））と、TGaseで加工した形態安定羊毛布帛を調製し、それらの後染め工程でのしわ防止性などの形態安定性を比較評価して、TGase処理の得失を明らかにするために検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用試料および薬剤

実験用羊毛布帛は、ウールトロピカル（たて糸 60/2、よこ糸 60/2、密度：たて 69.5本/インチ、よこ 58.0本/インチ、目付 180g/m²）を用いた。

架橋酵素は、たんぱく質中のリジン残基のε-アミノ基に作用し、グルタミン残基のγ-カルボキシアミド基との間にε-(γ-Glu)Lys 架橋結合（G-L 結合）を触媒するTGase（酵素活性 100U/g）を用いた。

還元剤は、SBを入手し、試験に供した。

2.2 形態安定加工処理方法

煮絨処理の擬似加工として、以下の方法で各種形態安定加工を施した。所定濃度の加工剤溶液（TGase:5%（5U/ml、50mM Tris 緩衝液 pH8.0）、SB:1%）を調製し、試料片（未染色の白生地と染色済みの染色生地）を浸漬して含浸させた後、マングルで絞り（絞り率 100%）、ラップで包んだ。熱処理は、電気プレス機（プレス条件:90℃、20分、プレス圧 0.3kg/cm²）を用いて行った。その後、空気吸引冷却し、室温で乾燥させた。

2.3 煮絨セット寸法変化率

25cm×25cmの試験片に、20cm 間隔でたてよこ三点ずつマーキングし、恒温恒湿室で標準状態にして測長した。

次に、所定の条件で煮絨セットし、乾燥後、恒温室内で標準状態とし、測長した。たてよこ3ヶ所のマーキング間寸法の平均を出し、煮絨セット寸法変化率を計算した。

$$\text{煮絨セット寸法変化率} = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

(L₀:加工前、L₁:加工後マーキング間寸法)

*1 尾張繊維技術センター 加工技術室（現開発技術室）

*2 尾張繊維技術センター 加工技術室

2.4 折目耐久性

折目の耐久性は、糸開角度法（JIS L 1060 7.1.2 A-2）と温水浸漬法で行った。糸開角度法は、試験片の折目部分の糸を 10 本ほぐし取り、浸透剤の入った 70℃の温水に浸漬し、30 分後の開角度: α を測定することで行った。

折目保持率 = (180 - 開角度 α の平均値) / 180 × 100

温水浸漬法は、折目をつけた試験片を、浸透剤の入った 70℃の温水に 30 分間浸漬し、乾燥させた後の折目の状態をレプリカと比較して判定した。

2.5 フラットセット率³⁾

後染め工程で発生するしわの防止性を評価するために、以下の方法でフラットセット率を算出した。

平面セットした試験片を折り曲げ、折目の端から約 1mm のところを平行に縫い付けた状態で染色処理を行い、乾燥した後、縫糸を取り除き、折目の部分の糸をほぐし取って糸開角度を測定した。

フラットセット率 = (開角度 α の平均値 / 180) × 100

2.6 ハイグラルエキスパンション (HE)

HE は、25℃の水に 30 分間浸漬し脱水した後の湿潤寸法 L_2 と、それを乾燥し標準状態とした乾燥寸法 L_3 から、下記式で算出した。

$$HE (\%) = ((L_2 - L_3) / L_3) \times 100$$

2.7 防しわ性

防しわ性は、回復角測定による水平折りたたみじわの回復性（JIS L 1059-1 モンサント法、標準状態と湿潤状態）により評価した。試験片を金属ホルダーに挟み、5N の荷重を 5 分間負荷させて強制的にしわを付け、折りたたまれた試験片から荷重を除いた 5 分後に試験片のしわ回復角を測定して防しわ率(%)を求めた。

防しわ率 = (しわ回復角 α の平均値 / 180) × 100

2.8 煮絨セット堅牢度

煮絨セット堅牢度は、試験片（白生地と染色生地）を添付白布（毛/綿）に挟み込み、加工液を含浸させた後各々の条件で処理し、試験片を乾燥させ、試験片の変退色と添付白布への汚染を評価した。変退色および汚染の判定（等級付け）は、JIS L 0801 に規定する判定基準によった。

2.9 染色性

染色性は、羊毛染色に汎用されている四種類の染料（①ミリング染料：Kayanol Milling Blue GW、②含金染料：Kayakalan Olive GL、③レベリング染料：Sandolan Blue E-HRLN conc.、④反応染料：Lanasol Blue 3R）で煮絨処理後の布帛を染色し、分光光度計（CM-3600d、ミノルタ製）を用い分光反射率曲線を測定し、各測定波長における反射率 R から次式により染色濃度 K/S を算出し K/S 曲線を描くことで行った。

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

2.10 アルカリ溶解度 (S)、尿素・亜硫酸水素ナトリウム (UB) 溶解度 (S_u)

S と S_u は、JIS L 1081 で評価した。アルカリ液、UB 液で、所定条件で処理した試験試料の質量減を、試験試料の絶乾質量に対する質量割合で表した。

3. 実験結果及び考察

3.1 TGase を用いた形態安定加工条件

TGase の加工処理条件を、折目付け試料片の折目保持率やフラットセット率で評価することにより、最適化した。80℃以下での加工処理では、折目付け試料片の永久セット（70℃の温水に 30 分間浸漬後の折目保持率が 50%以上）を得ることが困難であった（図 1）。100℃での加工処理では、永久セットが得られるものの、ブランク処理（TGase 添加なし）と比較し TGase 添加の効果が低かった。これは TGase が早期に失活するためと考えられた。90℃での加工処理では、永久セットが得られ、かつ TGase 添加により折目保持率がブランク処理よりも向上することが確認できた。また反応時間は、20 分でセット効果が頭打ちとなったため、90℃、20 分を標準の加工処理条件とした。

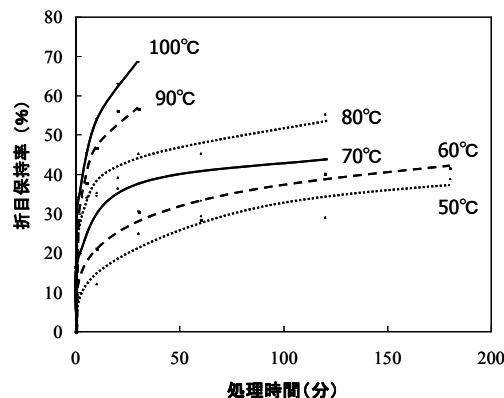


図 1 処理条件と折目保持率

3.2 煮絨処理による布帛の収縮と変色

煮絨セット寸法変化率は、経-6.35%、緯-1.98%（TGase）、経-9.25%、緯-3.30%（SB）となり、TGase を用いた煮絨処理によって過度の収縮は起こらなかった。

次に、煮絨処理による白生地の変退色を調べたところ、いずれも 4-5 級となり、白生地の変色はほとんどなかった（表 1）。

羊毛染色用染料（ミリング染料：Kayanol Milling Blue GW）で染色した染色生地の各種薬剤を用いた煮絨処理による変退色と汚染を、表 1 に示す。TGase で処理した

試料の汚染の判定は、SB で処理したものより若干良好であり、煮絨処理による染料の脱落を SB よりも低減できると考えられた。

表 1 煮絨堅牢度（変退色、汚染）

処理剤	変退色		汚染	
	染色生地*	未染色生地	毛	綿
架橋酵素 (TGase)	4	4-5	3-4	4
還元剤 (SB)	4	4-5	3	4

* ミリング染料：Kayanol Milling Blue GW) で染色した生地

3.3 折目部の形態安定性

煮絨処理のセット効果を評価するために、白生地と染色生地に折目付与加工を施し、折目保持率を評価した。

白生地の糸開角度法で算出した折目保持率は、それぞれ、56.9% (TGase)、69.4% (SB) となった。温水浸漬法の判定（等級）は、TGase、SB ともに 4 級以上となった。いずれの加工も良好な折目耐久性を示した（図 2）。

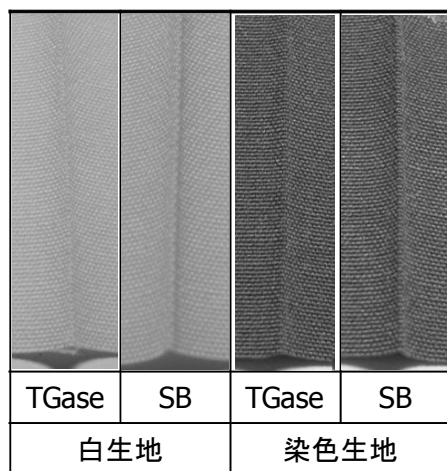


図 2 折目耐久性（温水浸漬法）

染色生地の糸開角度法で算出した折目保持率は、それぞれ、35.0% (TGase)、65.3% (SB) となった。温水浸漬法の判定（等級）は、3-4 級 (TGase)、4-5 級 (SB) となった。TGase は、染色後の生地に対して作用効果が低下した（図 2）。染色処理により、基質となるアミノ酸残基の官能基が失われることが原因と考えられた。

3.4 平面部の形態安定性

毛織物の仕上工程において、後染め工程や洗浄工程などで、外観や風合いを損なうしわやロープマークが布帛に固定されることがある。これを避けるためにこれらの

工程に先立って行われるのが煮絨工程である。

ここでは、後染め工程などで発生するしわの防止効果を評価した。煮絨処理を想定しフラットな状態で TGase と SB で形態安定加工処理を施した布帛に、強制的に折目を付け、染色処理を想定した高温熱水処理で折目を再度セットし、この折目の固定度合いをフラットセット率で評価した。フラットセット率が高いほど後工程でのしわの固定が抑制される。

平面形態安定加工した白生地のフラットセット率は、それぞれ、43.9% (TGase)、33.3% (SB) となった（図 3）。一方、染色生地を処理したもののフラットセット率は、それぞれ、56.9% (TGase)、35.9% (SB) となった。TGase で架橋安定化した羊毛布帛は、良好なフラットセット性を示し、染色工程などで強力なセット条件を経てもしわの固定が抑制されることから、煮絨工程などへの適性が高いと考えられた。

後染め工程でのしわの固定を抑制するためには、煮絨工程で不可逆な架橋構造を導入することが必要である。TGase 処理が良好な結果を示したことから、この処理により不可逆な架橋結合が導入されたことが示唆された。一方 SB 処理は、3.3 で述べたように煮絨処理の一時的なセット効果が高いものの、後染め工程で再度セット条件下におかれるとしわがついた状態でリセットされてしまうことから、不可逆な架橋結合の導入が不十分であると考えられた。

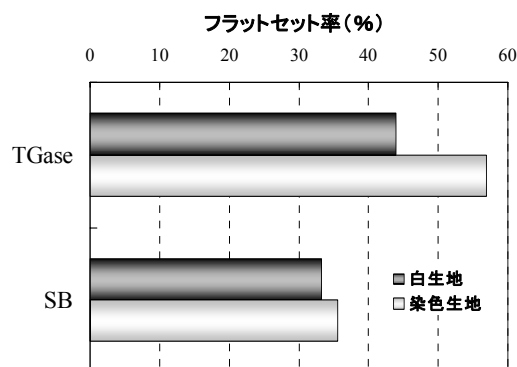


図 3 フラットセット率

3.5 ハイグラルエキスパンション (HE)

TGase で平面部の形態安定性を付与する処理をした布帛は、SB によるものよりも含水率の差による寸法変化 (HE) が小さかった（図 4）。羊毛布帛に形態安定性を与えると、含有水分量によって寸法変化が大きくなる傾向があり、そのバランスを最適化することは難しいが、TGase による加工は、形態の安定化とハイグラルエキスパンションの低減を両立させることができた。

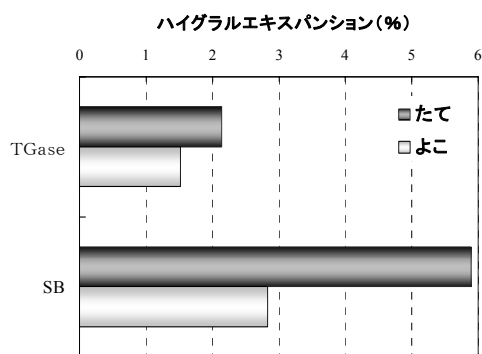


図4 ハイグラルエキスパンション

3.6 防しわ性

染色布をSB処理したものの湿潤状態でのしわ回復性は、TGaseに比べて若干劣っていた(図5)。

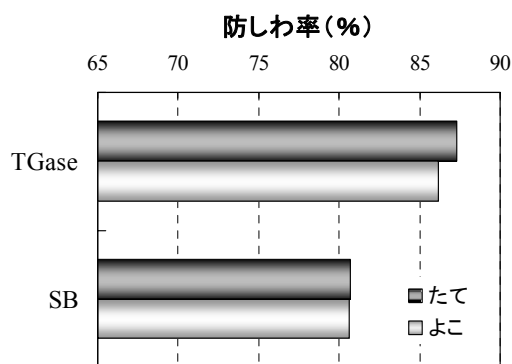
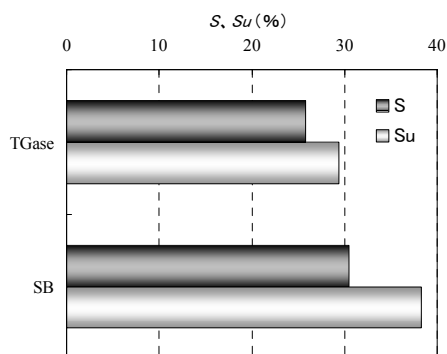


図5 しわ回復性(染色生地、湿潤状態)

3.7 アルカリ溶解度

S 、 Su はそれぞれ、25.8%、29.4%(TGase)、30.5%、38.3%(SB)となった(図6)。TGaseで処理した試料は、SBと比較して S 、 Su ともに少ないことから、羊毛繊維の損傷度が小さいと考えられた。このことから、TGaseによる新たな架橋結合(G-L結合)の生成が示唆された。また、還元可能なジスルフィド結合の一部が、アルカリ条件下での90℃、20分の熱処理により、ランチオニン(LAN)、リジノアラニン(LAL)などの不可逆な架橋に変換されていると考えられた⁴⁾。

図6 アルカリ溶解度(S)、UB溶解度(Su)

3.8 染色性

図7に分光反射率曲線から求めたK/S曲線を示す。K/Sは染色布の色濃度を示す指標であり、値が大きいほど濃色に染まっていることを示す。ミリング染料、含金染料、レベリング染料を用いた時の染色濃度は、SBよりもTGaseが高かった。反応染料を用いた時は同等であった。

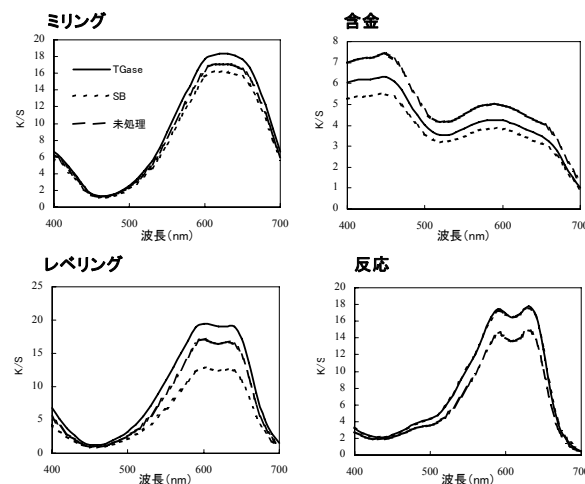


図7 染色性

4. 結び

TGase処理により、平面部の形態安定性(フラットセット性)が向上し、後染め工程でのしわの固定を低減させることができた。このことは、羊毛たんばくにTGaseによるG-L結合、アルカリ条件下での熱処理によるLAN、LALなどの不可逆な新規架橋構造が導入されたことを示唆した。

またTGaseによる架橋安定化は、煮絨セット寸法変化率やHEをSBよりも低く抑えることができることから、煮絨工程への適性が高いと考えられた。

しかし、煮絨処理によりセット効果を得るためには、相応の反応時間が必要であり、連続煮絨への応用に関して加工処理条件に課題が残ると考えられた。また、染色などで熱処理を受けた後の試料に対する反応性が若干低下し、セット性が低下することも課題として残った。

文献

- 1) 長澤則夫：加工技術，**37**，7173 (2002)
- 2) Jeanette M. Cardamone： *Textile Research Journal*, **77**, 214 (2007)
- 3) P. G. Cookson, P. R. Brady, K. W. Fincher, P. A. Duffield, S. M. Smith, K. Reincke, J. Schreiber： *J.S.D.C.*, **111**, 228 (1995)
- 4) K. Ziegler： *J. Biol. Chem.*, **239**, 2713 (1964)