

論文

化学的前処理を伴う繊維製品の酵素加工

小林研吾^{*1)} 木村千明^{*2)}

Enzyme Treatment of Textile Fabrics, Swelled with Inorganic Salts

Kengo KOBAYASHI and Chiaki KIMURA

Abstract We attempted to develop a method to transfer designs onto cellulosic fabrics using the enzyme treatment. In order to achieve this, we printed the T/C broadcloth with paste including calcium thiocyanate, which enabled the cellulosic fiber to swell before the enzyme treatment. Then the printed and the unprinted T/C broadcloths were dipped in an aqueous solution of the cellulase and the weight loss of T/C broadcloths by the cellulase treatment was measured. The printed T/C broadcloth showed about 5 times as much weight loss as the unprinted T/C broadcloth, when these cloths were treated with a solution of 4 g/L of cellulase for 120 minutes at 50 °C. For practical purposes, the T/C broadcloth was printed with the paste including calcium thiocyanate, using the designed screen and treated with the cellulase solution. Then the watermarked design was made on the T/C broadcloth based on the difference between the weight loss of printed parts and the weight loss of unprinted parts. The weight loss of the printed linen broadcloth, treated in the same way was not as much as the printed T/C broadcloth. As a result, we found that there was a possibility of transferring the watermarked designs onto blended yarn cloth made from cotton and linen.

Keywords Enzyme, Cellulase, Cellulosic fabrics, Calcium thiocyanate, Weight loss

1. はじめに

繊維加工分野において酵素は、絹精練時のセリシンの除去、綿やレーヨンの減量加工、風合い加工等に利用されている。セルラーゼによるセルロース系繊維製品の減量加工は、酵素がセルロースを加水分解する作用を利用したものであり、酵素作用を促進して短時間に加工を行うために酵素加工前にセルロースの酸化処理やアルカリ処理などを施す化学的方法の併用や繊維表面を毛羽立てたりする物理的方法の併用が考えられている¹⁾。

酵素による減量加工を利用して布帛に模様を表現することを想定すると、酵素の作用を妨害する樹脂類等を捺染技法により印捺した後、酵素加工することが考えられる。しかし、現状の酵素加工方法で模様が表現できるほどの布帛の減量を行うためには長い処理時間が必要となる。そのため、酵素加工で布帛に模様を表すためにはより短い時間で大きな減量を得る方法を考えねばならない。

チオシアン酸塩類や塩化亜鉛の水溶液はセルロースを膨潤させ、適当な条件のもとで溶解させることも可能であるこ

とが知られている²⁾。そこでセルロース系繊維製品の酵素加工において繊維を膨潤あるいは部分溶解させる化学的前処理剤としてこれらの無機化合物が有効であると推察し、これらを含む捺染糊で前処理した布帛に酵素加工を行い、前処理した部分と未処理部分の減量差から模様を表すことを検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 薬剤

2.1.1 試料

T/C ブロード、綿ネル、麻ブロード、レーヨンタフタ

2.1.2 前処理剤

チオシアン酸カルシウム・4水和物(試薬1級)

臭化リチウム(試薬1級)

水酸化ナトリウム(試薬1級)

2.1.3 酵素(セルラーゼ)

セルソフトL(ノボザイムズジャパン(株))

2.1.4 捺染用元糊

ソルビトール C-5 (Avebe B.A.) 15%水溶液

2.1.5 緩衝液

0.1N 酢酸と0.1M 酢酸ナトリウム・3水和物の等量混合液

*1) テキスタイル技術グループ(現墨田分室)

*2) テキスタイル技術グループ(現八王子分室)

(pH 4.7)

2.2 方法

2.2.1 前処理用捺染糊

(1) チオシアン酸カルシウム・4水和物含有捺染糊

元糊 50g にチオシアン酸カルシウム・4水和物を 14.6g(純分 10g), 29.2g(同 20g), 43.8g(同 30g)の3条件で添加し, 蒸留水を加えてそれぞれ全量 100g とした。

(2) 臭化リチウム・1水和物含有糊

臭化リチウム・1水和物 36.2g(純分 30g)を元糊 50g に添加し, 水 13.8g を加えて全量 100g とした。

(3) 水酸化ナトリウム含有糊

水酸化ナトリウム 30g を元糊 50g に添加し, 水 20g を加えて全量 100g とした。

2.2.2 前処理方法

前記捺染糊, 25cm × 25cm の正方形図案を設けたスクリーン型および捺染試験機を用いて試料に印捺し, 室内で1時間放置した後, 105℃ 恒温熱風乾燥機内で30分間乾燥した。乾燥した印捺試料を木製蒸し箱で30分間蒸熱処理した後, 十分に水洗, 乾燥して前処理試料とした。

ただし, 水酸化ナトリウムを前処理剤とした場合には, 印捺後室内に2時間放置し, 水洗および酢酸(10mL/L)による中和処理を行って乾燥した。

2.2.3 酵素加工

1L 栓付き三角フラスコに約 6g の前処理済み試料または未処理試料を入れ, 試料の25倍量の酵素加工溶液を注いだ。このフラスコを 50℃ に設定した振とう機付き恒温水槽にセットし, 1回/秒の振とうを行いながら所定時間処理した。処理後, フラスコ内の溶液温度を 80℃ (10分間)にして酵素を失活させた後, 試料を水洗し, 乾燥した。

なお, 酵素加工溶液は緩衝液 100g に所定量(1.4g)の酵素と蒸留水を加え, 全量 1L として調整した。

酵素濃度 1.4 g/L (2.5, 10.0 % owf)

浴比 1 : 25

処理温度 50

加工液 pH 4.7

2.2.4 酵素加工による減量率

試料の酵素加工前後の絶乾質量を測定し, 次式により減量率を算出した。

減量率(%)

$$= \{ (加工前質量 - 加工後質量) / 加工前質量 \} \times 100$$

3. 結果

3.1 前処理剤の選択

セルロースの代表的な膨潤剤・溶剤には, 有機溶剤を除くと酸, アルカリ, 無機化合物や金属錯体溶液がある。これらの中で硫酸塩は T/C 素材品のオパール加工に用いられ, 水酸化ナトリウムはシルケット加工やリップル加工で使用

されている。また, これらの酸やアルカリをセルロース系繊維の風合い調整を目的とした酵素減量加工の前処理剤として浸漬処理で利用した研究報告³⁾がある。本実験では捺染糊に混入しやすいなどの扱い易さから無機化合物の中から前処理剤を選択することにし, チオシアン酸カルシウムおよび臭化リチウムを選んだ。また, 比較対象とするために水酸化ナトリウムを試験に加えた。

図1および2は酵素を 1g/L および 4g/L の濃度で用いて T/C ブロードを処理したときの減量率を処理時間との関係で示したものである。凡例中の記号 Ca はチオシアン酸カルシウム・4水和物, Li は臭化リチウム・1水和物, Na は水酸化ナトリウムを示しており, 捺染糊に配合したそれぞれの純分(%owp)を数字で示した。なお図中の減量率は試料質量に対して表しており, 試料の混用率がポリエステル 50: 綿 50 であるため, 酵素が作用する綿繊維に関して計算すると減量率は2倍の値となる。

各前処理剤で処理した試料の酵素加工での減量率は, 処理時間の経過に伴いほぼ直線的に上昇しており, その直線の傾きと処理初期の減量率が前処理剤により異なっている。

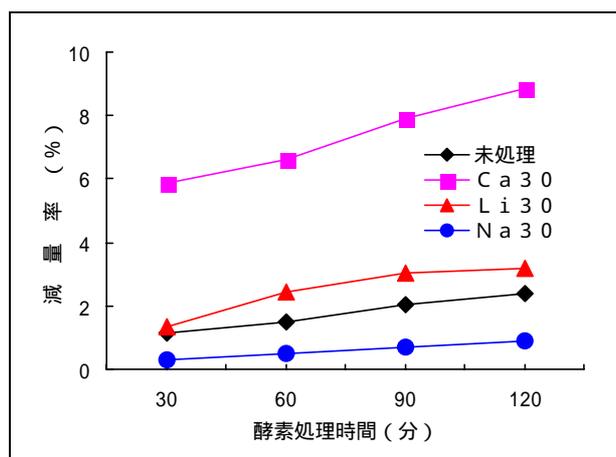


図1 T/C ブロードの減量率(酵素 1g/L)

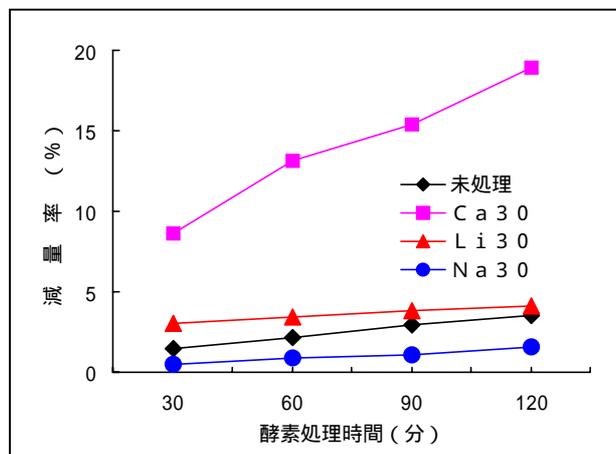


図2 T/C ブロードの減量率(酵素 4g/L)

未処理試料の減量率と比較した場合、チオシアン酸カルシウムで前処理した試料の減量率が著しく増加した。しかし、臭化リチウムで前処理した試料の減量率はやや増加するとともに、水酸化ナトリウムを用いて前処理した試料の減量率は逆に減少した。綿糸のマーセライズ加工では水酸化ナトリウム濃度10%程度から収縮が始まり、20%前後で最大の収縮を示すことが知られている。その際に綿繊維は膨潤してセルロース分子間の間隙が広がり、染料や各種化学薬品が入りやすくなるとともに綿繊維表皮は傷つけられることなく、強く伸張されて平滑となることから光沢が出ると考えられている⁴⁾。チオシアン酸カルシウムで前処理したT/Cブロードの減量率だけが著しく大きくなったことは、チオシアン酸カルシウムの綿繊維への作用が水酸化ナトリウムの綿繊維を膨潤あるいは溶解させる作用とは異なっているためと推察される。しかし、チオシアン酸カルシウムで処理した綿繊維の形態変化や特性変化は未確認であるため、今後更に検討する必要がある。

チオシアン酸カルシウムが酵素加工の前処理剤として有効であることが確認されたので、この前処理剤を用いて実験を進めることにした。

3.2 前処理条件の検討

チオシアン酸カルシウム・4水和物の捺染糊への配合量を変えて前処理し、酵素加工(4g/L)したときのT/Cブロード試料の減量率を図3に示した。

チオシアン酸カルシウム・4水和物水溶液を用いてセルロースを溶解する場合、その濃度は50%以上で約100の温度が必要とされている²⁾。前処理工程で印捺後にいったん乾燥された捺染糊は蒸熱処理の際に吸湿し、チオシアン酸カルシウムは溶解状態になると考えられるが、綿繊維の膨潤あるいは部分溶解を起こす濃度となるためには捺染糊への配合量が純分で約30%程度必要であるとの結果から解釈できる。これ以下の濃度(チオシアン酸カルシウム配合量10%owp、

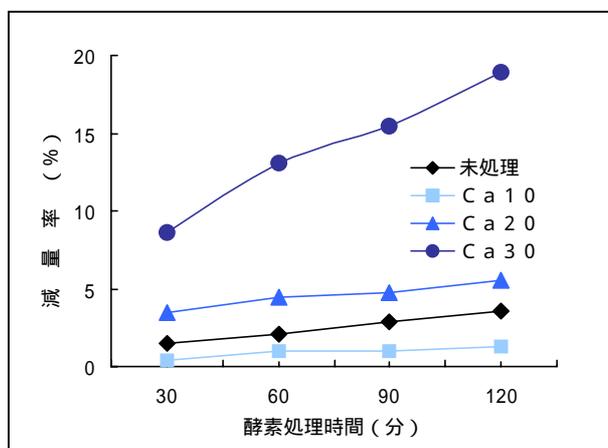


図3 チオシアン酸カルシウム使用量と減量率(酵素 4g/L)

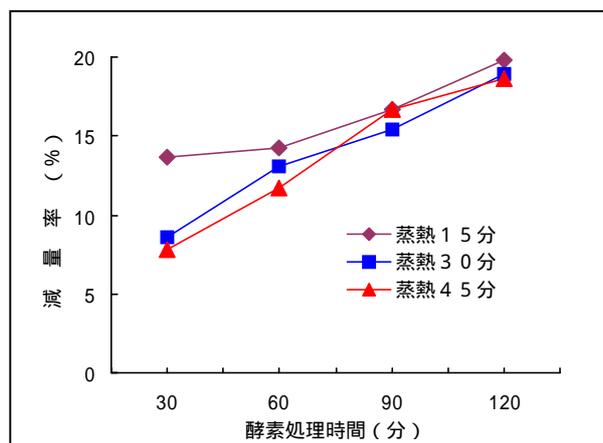


図4 蒸熱時間と減量率(酵素 4g/L)

20%owp)での前処理では、綿繊維への作用が不十分であるために未処理試料の減量率との差が大きくならなかったと考えられる。

また、前処理における蒸熱時間を変えてT/Cブロードを処理し、酵素加工(4g/L)での減量率を測定した結果を図4に示した。概して蒸熱時間が短い試料ほど減量率は大きく、同じ酵素処理時間における各試料間の減量率の差は小さい。この結果から、チオシアン酸カルシウムを用いた前処理での蒸熱は15分間程度で十分であると考えられる。

3.3 セルロース系繊維織物の減量率

図5は起毛織物である綿ネル、麻ブロードおよびレーヨントファタ(ビスコース)をそれぞれチオシアン酸カルシウム(30%owp)で前処理し、酵素加工(4g/L)を行ったときの減量率を表したものである。

前処理した綿ネルでは、30分間の酵素処理においてすでに大きな減量率を示しており、その後は処理時間の経過に伴い緩やかに上昇した。前処理された綿ネルの毛羽は30分間の酵素処理でほぼ消失しており、前処理で印捺した捺染糊が毛羽部分にとどまって地の織物組織には達していないことから30分以降の減量率の上昇分は主に前処理剤が作用していない部分の減量と考えられる。酵素の作用による織物表面の毛羽取りでは直接の重量減以外に繊維の細りがきつかけとなって攪拌等の機械的作用で毛羽が脱落すると考えられており、本実験ではこの作用と前処理の効果が重なり、短時間のうちに毛羽取りがなされたと考えられる。

前処理したレーヨントファタの減量率はT/Cブロードの場合と同様に大きくなった。しかし、T/Cブロードの綿繊維の質量で計算した減量率は約38%であり、レーヨントファタではその4割程度である。また、麻ブロードでは前処理しても減量率はあまり大きくならなかった。本実験での各繊維の減量率(酵素 4g/L, 120分)を比較すると以下のようになった。

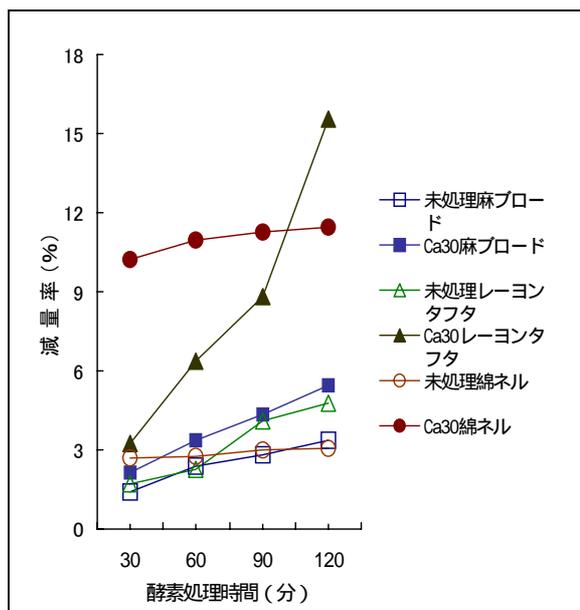


図5 セルロース系繊維織物の減量率

未処理の場合

T/C ブロードの綿繊維(7.1%) > レーヨン(4.8%) > 麻(3.4%)

チオシアン酸カルシウム(30%owp)で前処理した場合

T/C ブロードの綿繊維(37.8%) > レーヨン(15.5%) > 麻(5.5%)

一般にビスコースレーヨンは綿よりも非晶領域が多いにもかかわらず、減量率が低いと言われており⁵⁾、本実験での結果はこの傾向と一致した。また、前処理した麻の減量率は前処理した綿の減量率に比べてかなり小さいことから、この両繊維を使用した交撚織物等に透かし模様を表せる可能性が見いだせた。しかし、綿、麻、レーヨンなどの酵素加工における減量の違いは各繊維基質の違い、精練・漂白程度やブロード、タフタなどの織物組織の違いなどが含まれているために一概に判断することは困難であり、さらに本実験では前処理剤であるチオシアン酸カルシウムの作用が加わるためにより難しい。そのため繊維基質とチオシアン酸カルシウム前処理、酵素加工減量率の関係を評価するには今後更に検討を進める必要がある。

3.4 酵素加工による模様表現

これまでに検討した結果から、生地中のチオシアン酸カルシウムを用いて前処理した部分と未処理部分との酵素作用による減量差を利用した模様の表現が可能であることを確認するために試験加工を行った。

試験は模様を施したスクリーン型とチオシアン酸カルシウム純分30%owpの捺染糊を用いてT/Cブロードおよび綿ネルに捺染し、30分間の蒸熱を行って前処理とした。これらの織物を酵素濃度4g/Lの加工浴で1時間処理した。

加工したT/Cブロードでは捺染部分に透かし模様(図6)が表現され、綿ネルでは捺染部分の毛羽が除去された凹状の模様(図7)が現れた。



図6 T/Cブロードの試験加工品(透かし模様)



図7 綿ネルの試験加工品(凹状模様)

4. まとめ

捺染技法により無機塩類で前処理したセルロース系繊維製品を酵素加工し、減量による模様を表現することを検討した。その結果、チオシアン酸カルシウムを用いて前処理したT/Cブロードやレーヨントフタの酵素加工では未処理の場合に比べて減量率を著しく大きくすることができ、T/Cブロードには透かし模様、綿起毛織物では凹状の模様を付与できることを試験加工で確認した。このような模様の表現は硫酸塩を用いた既存の加工方法でも可能であるが、本研究で検討した方法によりこれまで不可能であったセルロース系繊維同士、たとえば麻と綿のように前処理しても減量差の大きい繊維を使用した交撚織物などに透かし模様を表現できる可能性が見いだせた。

参考文献

- 1) 土屋明人:染色, Vol.14, No.1, 8(1996).
- 2) セルロース学会編集:セルロースの辞典, 朝倉書店(1999).
- 3) 大石光一, 山岸政昭:静岡県浜松繊維工業試験場研究報告, 25, 5(1986).
- 4) 松井宏仁:染色工業, Vol.21, No11, 10(1973)
- 5) 京盛幸三, 山田 稔:染色, Vol.13, No3, 9(1995)

(原稿受付 平成14年7月29日)