

機関番号：84421

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21700736

研究課題名(和文) ホルムアルデヒドフリーのナイロン繊維の黄変防止技術の開発

研究課題名(英文) Development of formaldehyde-free technics for anti-yellowing finishing of nylon fibers

研究代表者

大江 猛 (OHE TAKERU)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：10416315

研究成果の概要(和文)：ナイロン繊維を段ボール箱などのケースに長期間保存すると、木材や紙に含まれる芳香族アルデヒド類とポリマー末端のアミノ基が反応することによって、繊維が黄変することが知られている。そこで、本研究では、シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドの代替として、より安全な糖類との反応を利用したナイロン繊維の黄変防止技術の開発に取り組んだ。その結果、有機溶媒あるいはヒドロサルファイトを含む水溶液中で、還元糖とナイロン繊維の末端アミノ基を反応させることによって、副反応で生成するメラノイジンによる着色を防ぎながら、ナイロン繊維へ黄変防止機能を付与することができた。

研究成果の概要(英文)：It is well known that nylon fibers turn yellow during long storage in wooden boxes or corrugated cartons, where the nylon fibers react with various aromatic aldehydes gradually generated from wood or crude paper. In general, in the textile fields, formaldehyde is a useful reagent to prevent nylon products from turning yellow, but it is also one of the main materials causing the sick building syndrome. In this work, we investigated reaction conditions between nylon fibers and various reducing sugars to prevent nylon fibers from turning yellow due to aromatic aldehydes. As a result, the reaction with reducing sugar in organic solvent or water solution containing sodium hydrosulfite prevented the nylon fibers most effectively from being changed not only to yellow by the reaction with vanillin, one of aromatic aldehydes, but also to brown by the melanoidin reaction as a side reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

キーワード：ナイロン繊維、糖、黄変防止、ホルムアルデヒド、シックハウス症候群、メイラード反応、マイクロ波加熱

1. 研究開始当初の背景

(1) ホルムアルデヒドは、水酸基やアミノ基と容易に反応できることから、プラスチック

製品や接着剤における樹脂の架橋剤に利用されている。繊維製品においても、繊維間を架橋することによって防しわ・形態安定剤と

して、さらに、ナイロン繊維では、黄変の原因となる末端アミノ基を保護できることから黄変防止剤としても知られている。しかしながら、この安価で有用なホルムアルデヒドは、シックハウスの主な原因となる有害物質として指定されており、JIS などでは、生活環境の安全性を維持するために、建材、衣料品への使用を厳しく制限し、それらの含有量の測定を義務づけている。特に、日本の衣料品メーカーや販売店では、子供用の衣料品や肌着などの皮膚に直接接する衣料品に対して、さらに厳しい規制を設定している。

(2) ホルムアルデヒドの代替化合物として、アセトアルデヒドをはじめとするアルデヒド類やケトン類の利用がこれまでに検討されたが、多くの場合、構造の一部を変えることによって上記の規制を逃れるための手段であって、原理的な面から実質的にシックハウス症候群に対する安全性を目指した製品および技術の開発は少ない。そのため、安価で安全性の高いホルムアルデヒドの代替化合物の開発は極めて重要になっている。

(3) 当研究室では、合成繊維の表面に天然物である糖類を化学的に導入することによって、繊維の吸湿性や染色性を改善することに成功している。ここで、用いた糖類は特殊な化学反応で合成されたものではなく、グルコースなどの還元糖あるいはその酸化物である糖ラクトン類を加工剤として利用できる(図1)。グルコノラクトンのような環状エステルでは、アミノ基による開環反応によって容易にアミドを形成し、一方、グルコースなどの還元糖では、水溶液中で糖由来のアルデヒドとアミノ基との反応によってシッフ塩基を形成することが知られている。

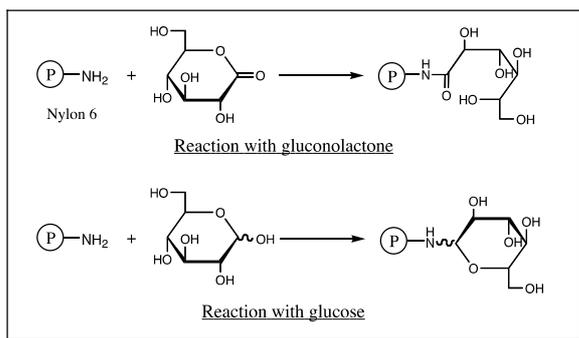


図1 ナイロン繊維への糖類の化学的導入

## 2. 研究の目的

(1) 上記の研究背景を基に考察すると、黄変の原因となっている高分子末端のアミノ基とこれらの糖類を簡便な方法で効率よく反応させる技術開発を開発する。これは、アミノ基を持つ繊維材料に対する新しいホルム

アルデヒドフリーな黄変防止技術として応用面でもきわめて高い意義がある。

(2) これまでの研究から親水性の糖類と疎水性の合成繊維との反応が遅くなる実験結果を得ており、マイクロ波加熱の特徴の1つである反応の加速効果を応用して、実用化する際の問題点の解決を行なう。

## 3. 研究の方法

(1) はじめに、グルコノラクトンやグルコースなどの比較的簡単な構造の単糖類とナイロン繊維との反応性について調べる。特に、糖類とナイロン繊維のアミノ基を高温で反応させた場合には、食品でよく見られる褐色反応(メイラード反応)や糖自身の熱分解・重合(カラメル化反応)によって、反応後の繊維が変色・汚染する問題点を持っている。

(2) 当研究室でのこれまでの研究成果から、合成繊維と糖類を反応させる場合には、糖類自身が立体的にかさ高く、さらに、親水性の糖類と疎水性の合成繊維の親和性が悪いことから、通常有機化合物と比較して反応時間が長くなる傾向を持っている。本研究では、糖構造と反応性の関係について詳しく調べる必要があり、研究期間中にこれらの問題点を解決した反応系の構築を目標に研究を進める。また、上記の問題点の改善方法の1つとして、反応時間の短縮や副反応の低減が期待できるマイクロ波加熱の利用を検討しており、得られた研究成果は、マイクロ波加熱を利用した高分子反応の基礎データとしても重要になると考えている。

## 4. 研究成果

(1) 2009年度では、還元糖およびその酸化物である糖ラクトンをナイロン繊維の末端アミノ基に反応させることによって、黄変の原因物質である芳香族アルデヒドとの反応に対する阻害効果について調べた。はじめに、還元糖であるグルコースとその酸化物であるグルコノラクトンを利用して有機溶媒中で反応を行なった。その結果、加工剤としてグルコースを用いた場合、グルコノラクトンを用いた系よりも短時間で反応が進行し、黄変の原因物質であるバニリンとの反応を効果的に抑制することができた(図2-B)。その一方で、還元糖を用いた系では、副反応であるメラノイジン反応による繊維の着色が僅かに認められた(図2-A)。還元糖自身による変色を防ぐ目的で、各種反応条件について検討を行なったところ、溶媒の種類、反応温度、糖濃度が、繊維の変色および繊維への反応性に大きく影響することが明らかとなった。さらに、ナイロン繊維の反応性に影響のある糖類の分子サイズ(分子量)や、還元糖自身による着色に関係している糖水酸基の立体配

置の異なる糖類についても検討を行なった。その結果、より分子量の小さな糖類程、メラノイジン反応の進行が速く、糖の種類によって、繊維の黄変防止の効果が大きく異なった。特に、グルコースの異性体を検討したところ、2位水酸基の立体配置が異なるマンノースを用いた場合、最も効果的にバニリンによる黄変反応を阻害することが明らかとなった(図

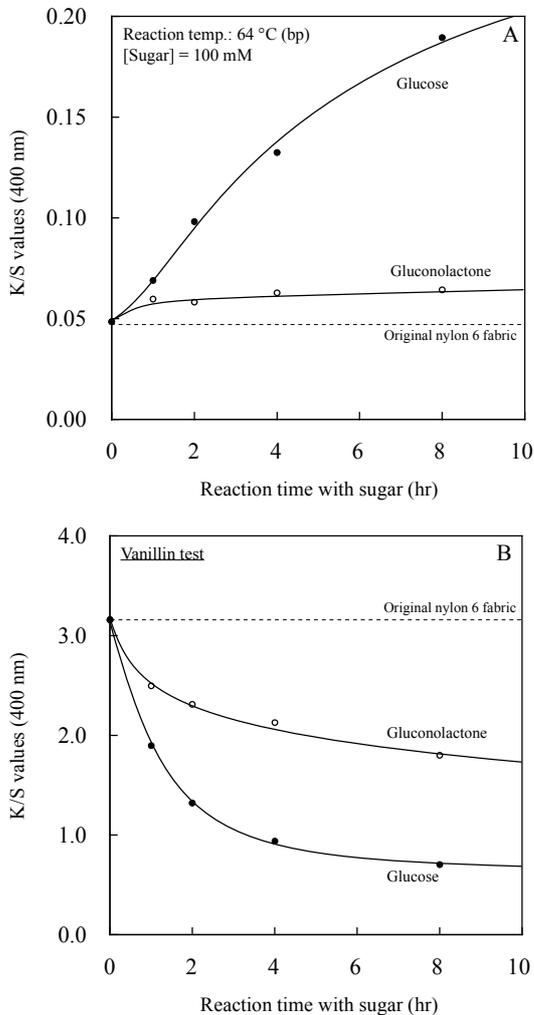


図2 グルコラクトンおよびグルコースによるナイロン繊維の着色 (A)と黄変防止効果 (B)

3)。さらに、応用研究として、還元糖を用いた反応を水中で行なったところ、有機溶媒の系とは異なり、反応速度が非常に遅く高温の反応条件を必要とした。さらに、反応温度の上昇に伴い、副反応であるメイラード反応も大きく進行する問題点も明らかとなった。

(2) 2010年度では、水系の高温条件でのメイラード反応によるナイロン繊維の着色を防ぐ目的で、繊維の汎用還元漂白剤であるヒドロサルファイトナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) を含む水溶液中で行った。グルコースなどの種々の還元糖を水中で反応させたところ、還元剤

を添加していない系とは異なり、還元糖とナイロン繊維との間でメラノイジンによる着色が殆ど認められなかった(図4)。特に、還元糖としてマンノースを用いた場合、未加工のナイロン繊維の白色を維持することができた。還元剤存在下で還元糖とナイロン繊維が反応していない可能性を考慮して、反応後のナイロン繊維に対してバニリンによる黄

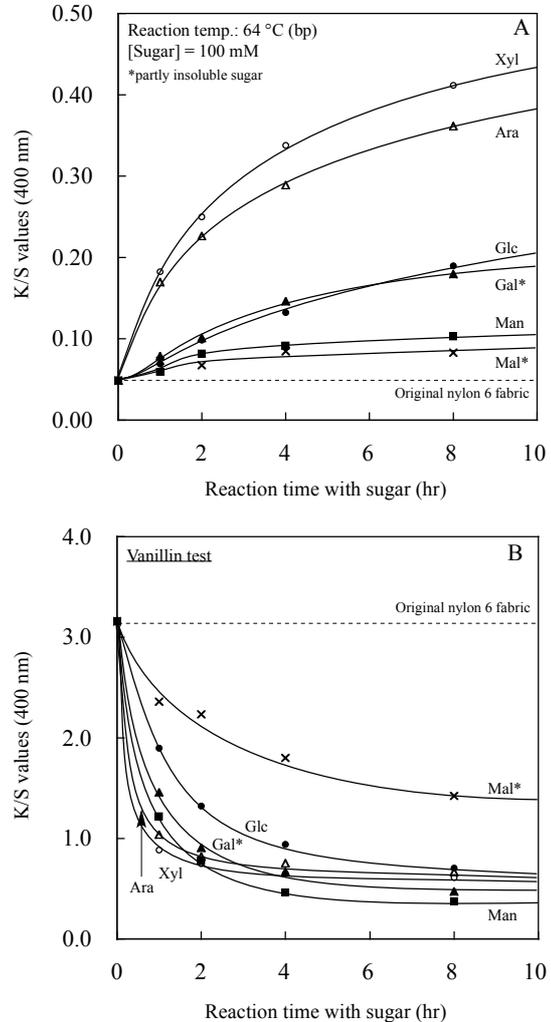


図3 種々の還元糖を添加した時のナイロン繊維の着色 (A)と黄変防止効果 (B)

Glc: D-グルコース, Gal: D-ガラクトース, Man: D-マンノース, Xyl: D-キシロース, Ara: L-アラビノース, Mal: D-マルトース

変テストを行ったところ、反応速度が低いものの、十分な黄変防止効果が得られた。さらに、得られたナイロン繊維に対して各種繊維物性評価したところ、引張強度では強度の低下は殆ど認められず、10~20%程度の吸湿性の増加が確認できた。最後に、マイクロ波照射下でナイロン繊維と還元糖との反応を行ったところ、マイクロ波特有の急速な昇温効果は認められたが、これまでに検討した通常加熱と比較してメラノイジンの生成の抑制

や反応時間の短縮は認められなかった。この原因については明らかではないが、本反応系ではマイクロ波の大部分が溶媒である水に吸収されており、マイクロ波による基質の部分加熱の効果が極めて小さかったと考えられる。

(3) 以上、本研究では、有機溶媒中あるいは

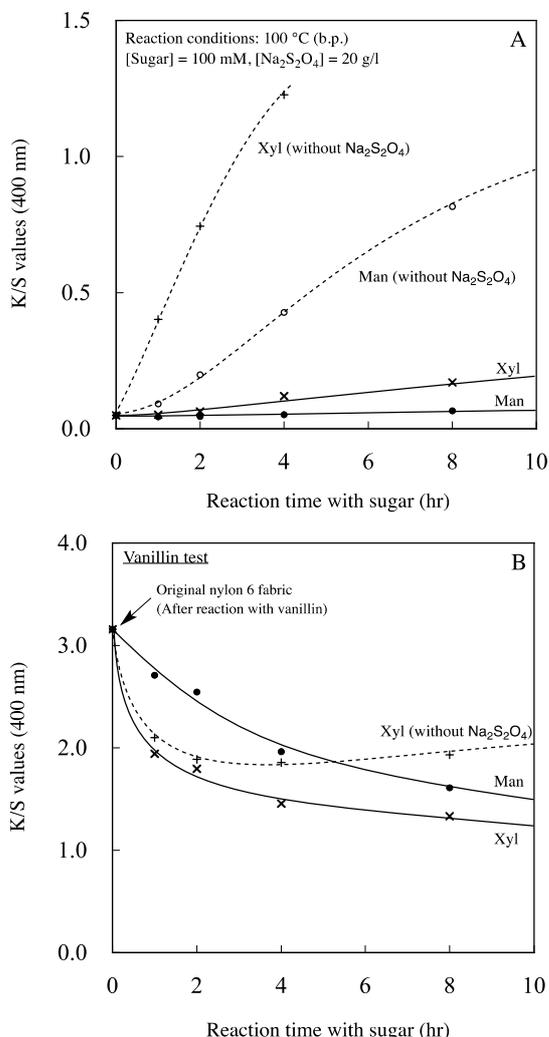


図4 還元剤存在下での還元糖と反応によるナイロン繊維の着色 (A) と黄変防止効果 (B)

還元漂白剤を含む水溶液中でナイロン繊維の末端アミノ基と還元糖を反応させることによって、メラノイジンによる繊維の自己着色を防ぎながらナイロン繊維に黄変防止機能を付与することができた。得られた研究成果は、加工時間などの問題点が残されているものの、繊維製品に限らずナイロン製のプラスチック成型品やフィルム材料への応用にも十分期待できるため、今後、実用化を目指した研究を進める予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① 大江 猛、吉村由利香、Anti-yellowing of Nylon Fiber Using a Reaction with Reducing Sugar (2) -Reaction in Aqueous Solution Containing a Reducing Reagent-、繊維学会誌、査読有、印刷中
- ② 大江 猛、吉村由利香、Anti-yellowing of Nylon Fiber Using a Reaction with Reducing Sugar、繊維学会誌、査読有、Vol. 66、No. 8、2010、pp. 187-193

〔学会発表〕(計7件)

- ① 大江 猛、吉村由利香、PET 繊維とエチレンジアミンとの水系反応における界面活性剤添加の効果、日本化学会第91春季年会、2011年3月27日、東京
- ② 大江 猛、吉村由利香、糖類を用いたナイロン繊維の黄変防止技術、日本不織布協会第2回産官学の集い、2010年7月9日、大阪
- ③ 大江 猛、吉村由利香、還元糖とナイロン繊維の水系反応と繊維の黄変防止効果、平成22年度繊維学会年次大会、2010年6月16日、東京
- ④ 大江 猛、吉村由利香、水系での還元糖とナイロン繊維との反応および黄変防止の効果、日本化学会第90春季年会、2010年3月28日、大阪
- ⑤ 大江 猛、糖類を利用した合成繊維の機能加工に関する研究、大阪工研協会第34回分析機器展、2010年2月25、26日、大阪
- ⑥ 大江 猛、糖類を利用したナイロン繊維の黄変防止技術、平成21年度大阪市立工業研究所技術シーズ発表会、2009年11月12日、大阪
- ⑦ 大江 猛、吉村由利香、還元糖を利用したナイロン繊維の黄変防止技術、平成21年度繊維学会年次大会、2009年6月11日、東京

〔その他〕

(解説)

- ① 吉村由利香、大江 猛、マイクロ波を用いた繊維加工 (特集：繊維加工)、繊維学会誌、Vol. 66、No. 10、2010、pp. P339-343 (所属の広報誌)
- ① 安全性の高い糖を使ったナイロン繊維の黄変防止加工、平成22年度工研テクノレポート、印刷中
- ② 安全性の高い糖を使ったナイロン繊維の黄変防止加工、平成21年度工研テクノレポート

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大江 猛 (OHE TAKERU)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・

研究員  
研究者番号：10416315