

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月10日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23700878

研究課題名（和文）従来型の色素を用いない自己発色繊維の開発

研究課題名（英文）Development of self-coloring fibers not using conventional colorant

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）：芳香族アミンは、発がん性やアレルギー疾患の原因物質として報告されており、繊維加工の分野では、それらを原料とする色素の利用が制限されつつある。本研究では、食品の着色に用いられているメイラード反応を利用することによって、羊毛などのポリアミド繊維と還元糖、あるいは、綿などのセルロース繊維とアミノ酸との組合せによる繊維の自己発色について検討した。その結果、羊毛と還元糖であるキシロースを反応させることによって、繊維を茶褐色に着色することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The usage of dyestuffs or pigments made of aromatic amines has been recently restrained in the fields of textile processings, because their carcinogenicity or hypersensitivity. In this work, the new coloring methods of polyamide fibers or cellulose fibers were investigated using the Maillard reaction, which is the famous coloration reaction in the fields of food chemistry. As a result, the reaction of wool fibers with xylose, one of reducing sugars, gave their deep coloration, such as dark brown.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	2,156,226	690,000	2,846,226
2012年度	1,043,774	270,000	1,313,774
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：染色加工、メイラード反応、ポリアミド繊維、還元糖、バイオマス、染色堅牢度

1. 研究開始当初の背景

（1）通常、繊維を着色する場合、繊維に対して色物質である染料または顔料を固着させる。そのため、実際の染色工場では、染色廃液中の未固着の色物質を分解あるいは分離させる廃液処理や、着色後の繊維製品の色物質の脱落（色落ち）を防ぐための後加工が必要となっており、着色工程以外の部分でエネルギーと時間を浪費している。さらに、最近、製品評価基盤機構（NITE）や欧州の研究機関では、従来のアゾ型やキノン型の染料の原料となっている芳香族アミンが、発ガン

性やアレルギー疾患の原因物質となる危険性を報告しており、欧州を中心に世界的な規模で、従来の染料や顔料の使用を制限する動きが見られる。そのため、従来の染料や顔料のような芳香族化合物由来の色素を利用しないで、加工時に繊維が自己発色できる染色システムを構築できれば、上記の問題を解決できる革新的な染色技術となる。繊維を自己発色させる類似の研究例として、トリプトファンなどの芳香族部位を持つタンパク質繊維に対して、無色の芳香族アルデヒドを反応させることによって、繊維の自己発色を行な

うという報告例がある。しかし、この方法の問題点は、トリプトファン部位を持たない繊維には利用できないことや、ホルムアルデヒドと同様に添加するアルデヒド類や強酸に対する安全性を検討する必要がある。

(2) 一方、食品科学の分野では、アミノ基を持つ化合物(アミノ酸やたんぱく質)と還元末端を持つ糖類(でんぷん、セルロース、グルコースなどの還元糖)を加熱混合することによって、黄色~褐色の着色物質が容易に生成されることが知られている。この反応は、メイラード反応やメラノイジン反応と呼ばれている。この発色機構を繊維の染色の分野へ応用することによって繊維を自己発色することができると考えられる。例えば、セルロース繊維である綿、麻、レーヨン繊維に対してアミノ酸などのアミノ化合物を、逆に、タンパク質繊維やアミノ基を持つ繊維である羊毛、絹、ナイロン繊維に対して還元糖を反応させることによって、繊維を発色できると考えられる。興味深いことに、別の研究グループでは、溶液中での均一反応ではあるものの、メラノイジン反応を制御することによって、青色を発色できる研究成果を報告しているため、この技術の色相変化への応用に対しても十分期待が持てる。また、本研究室においても、これまで、ポリエステルやナイロンなどの合成繊維と様々な糖類との反応について十分な研究をおこなっており、これまで得た知見やノウハウを利用することによって比較的短期間で研究を完了できることが期待できる。

2. 研究の目的

従来の繊維染色工業は、染色以外に染料の廃液処理や未反応の染料の除去が必要であり、エネルギー的にも非常に効率の悪い産業の1つである。さらに、最近では、芳香族アミンを原料にする殆どの染料が発ガン性を起す原因物質として疑われており、染料自身の使用に関しても問題点を残している。そのため、従来の染料や顔料を利用しないで、繊維自身が発色できる染色システムを構築できれば、上記の工程を省略した環境負荷やエネルギー負荷の極めて小さい革新的な染色技術となる。本研究では、安全性の高い天然物である糖類やアミノ酸を原料にした新しい概念の染色システムの開発を行なう。

3. 研究の方法

本研究の中心となるメラノイジン反応に関しては、水溶液中での均一反応や食品を利用した加熱実験についての報告が多数あるため、これらに記載された反応条件を参考にして、本研究では、様々な繊維と水溶液に溶解した低分子の天然物(糖類やアミノ酸など)

との不均一反応を効率良く行う方法を確立する。さらに、従来染色の代替技術として利用するには、繊維の自己発色はもちろん、発色後の色濃度、色相、染色された繊維製品の堅ろう度、染色速度などを従来法と比較検討する必要がある。特に、天然物を利用した反応では、その反応速度は遅くなる傾向があるため、実際の反応速度が遅い場合、各種反応条件の詳細な検討だけではなく、染色機を利用した高温高压条件下での反応を利用した反応時間の短縮化を行なう。

4. 研究成果

(1) 食品の分野で利用されているメイラード反応による着色現象を応用して、綿、麻、羊毛、絹およびナイロンなどの汎用繊維の着色実験を行った。はじめに、セルロース繊維である綿および麻とアミノ酸であるグリシンおよびアラニンとの反応について検討を行ったが、高温条件下においても着色反応は進行しなかった。おそらく、メイラード反応では糖の水酸基の脱水反応や転移反応が深く関与しており、高分子の還元糖であるセルロース繊維では十分に反応が進行しなかったと考えられる。次に、ポリアミド繊維である羊毛、絹およびナイロン繊維と還元糖であるキシロースおよびグルコースとの反応についても検討を行った(図1には、キシロースと各種繊維材料との反応結果をまとめた)。先程のセルロース繊維とは異なり、これらポリアミド繊維と還元糖の間でメイラード反応が進行し、繊維を着色することに成功した。興味深いことに、高分子末端にしかアミノ基を持たないナイロン繊維でも十分な着色が認められた。一方、繊維上にアミノ基を持たない綿、ポリエステル、アクリル繊維では、キシロースの添加による着色が認められなかった。この結果からも、本反応系では、メイラード反応によって繊維が着色されたことを示している。

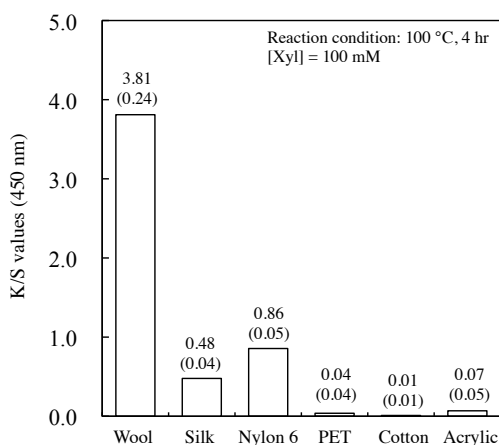


図1 キシロースと各種繊維との反応(カッコ内は未反応の繊維のK/S値(着色濃度))

(2) さらに、最も着色効果の高かった羊毛繊維を用いて各種反応条件（還元糖の種類、糖濃度、反応温度）について検討を行った。種々の糖類を用いて反応を調べたところ（図2）、メチルグルコシドなどの非還元糖では反応が進まず、分子量の小さな還元糖ほど、繊維を効果的に着色することができた。特に、単糖類の中でもペンタオースであるキシロースおよびアラビノースが最も短時間で羊毛繊維を着色することができた。興味深いことに、同じ分子量の糖類でも、糖類の水酸基の立体配置の違いによって、異なる着色濃度の繊維が得られた。マルトースなどの二糖類や三糖類についても検討を行ったが、我々の予想通り、単糖類よりもかなり低いK/S値（着色濃度）を示した。

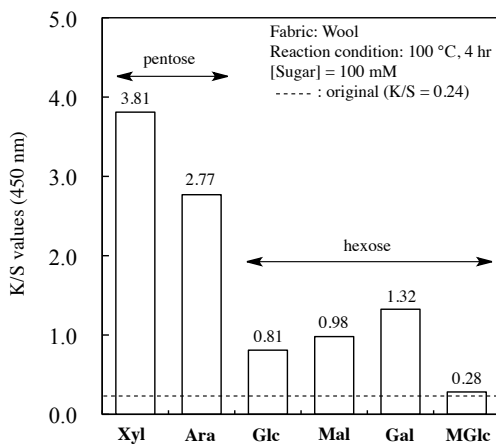


図2 羊毛と各種糖類との反応 (Xyl:キシロース, Ara:アラビノース, Glc:グルコース, Mal:マルトース, Gal:ガラクトース, MGlc:メチル α -グルコシド)

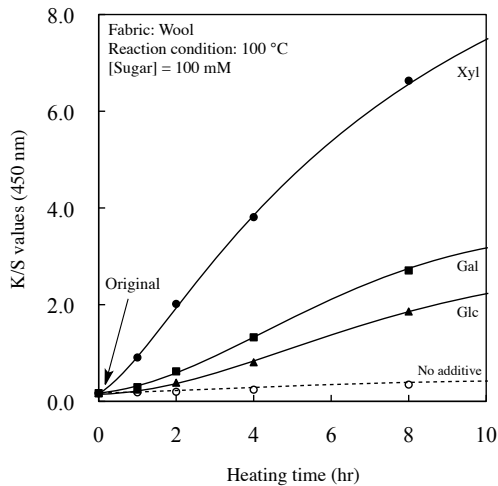


図3 キシロースを用いた系での反応時間の影響

図3には、キシロース、グルコース、ガラクトース存在下での羊毛繊維の着色と反応時間との関係を調べた結果を示す。いずれの糖

類を用いても反応時間とともにK/S値は大きく増加した。図4の写真のように、反応後の繊維の色は、ベージュ、黄色、オレンジ色へと変化した。同様に、還元糖を含まない水溶液中で実験を行ったところ、若干繊維が黄変したが、その効果は僅かであった。同様に、反応溶液の色についても調べたところ、通常の染色とは異なり、反応時間とともに若干着色するものの、無色透明の液体を維持した。

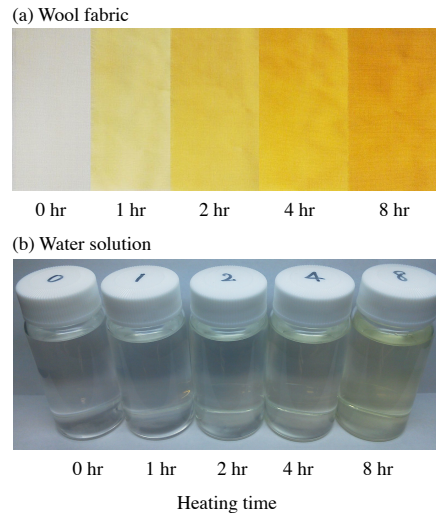


図4 キシロースと反応させた羊毛布（上）および反応後の溶液（下）の色の変化（反応条件は図3と同様）

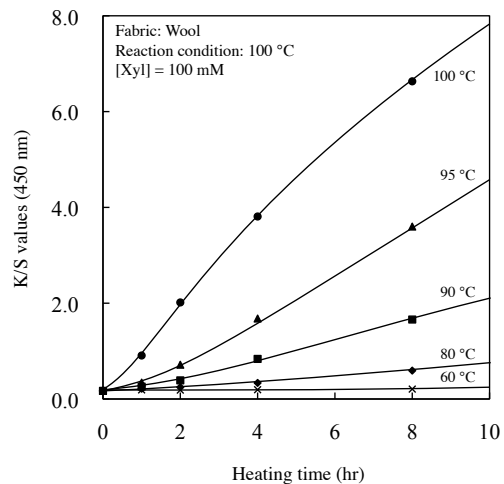


図5 キシロースを用いた系での反応温度への影響

さらに、反応温度の影響についても調べたところ、図5に示すように、反応温度の上昇と共にK/S値は顕著に増加した。特に、80°C以下では、殆ど着色反応が進行しないが、90°C以上では、劇的に反応速度が増加することが明らかとなった。還元糖濃度についても調べたところ（図6）、反応温度と同様にK/S値に大きな影響を与えた。特に、キシロース濃度が400 mMの時、繊維の色が茶色に変化した。このことから、羊毛繊維を高濃度のキシ

ロース水溶液中で、高温加熱することによって、濃色に着色することが可能となった。

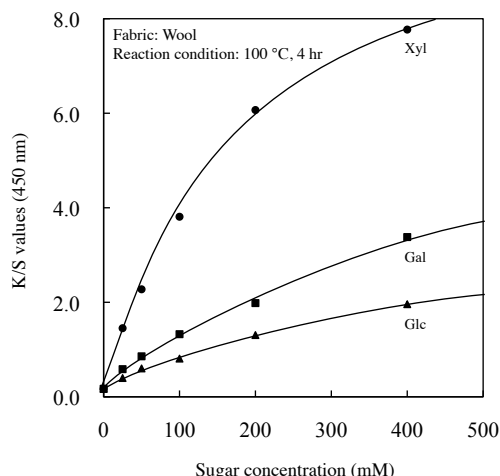


図6 糖濃度による羊毛の着色濃度への影響

さらに、本研究では、添加剤の効果についても検討を行った。界面活性剤の添加による反応時間の短縮は認められなかったものの、DMSOなどの有機溶媒や塩化カルシウムなどの無機塩を添加することによって反応速度は大きく改善された。特に、反応系のpHの影響は大きく、炭酸水素ナトリウムを添加したアルカリ条件で反応を行うことによって、最大6倍程度の反応時間の短縮が認められた。また、染色機を利用した加圧下での反応についても検討を行ったが、当初の予想に反して、反応系の圧力が増加することによって、着色速度を低下させる結果が得られた。

(3) 最後に、メイラード反応で着色した羊毛繊維の染色堅ろう度および繊維物性について評価した。酸、アルカリ、汗、熱水、摩擦に対しての染色堅ろう度を調べたところ、繊維の退色や白布への色移りは認められなかった(反応時間が8時間の羊毛布で、4-5級以上)。これは、通常の染色とは異なり、

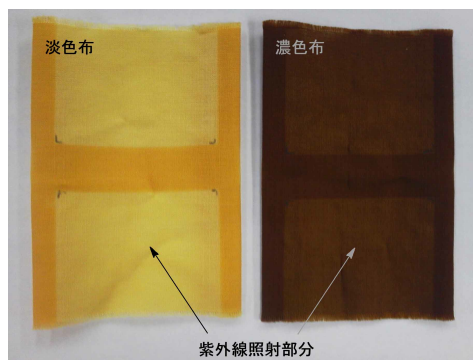


図7 紫外線照射後の羊毛布の色調への影響(右:反応時間8時間、左:反応時間48時間の着色布)

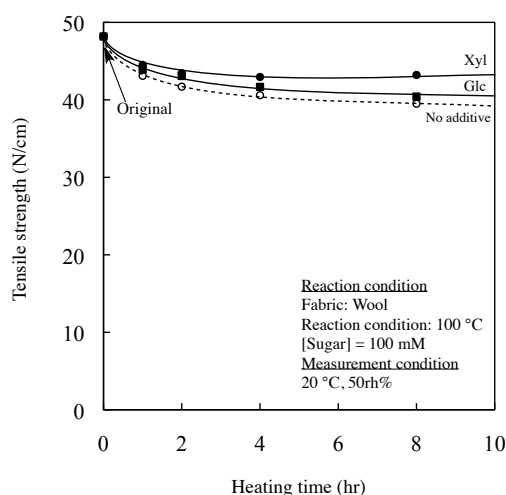


図8 加熱(着色)による羊毛繊維の機械強度への影響

表1 羊毛繊維の各種繊維物性への影響

Test name	Original wool (white)	Deep-colored wool ^{d)} (dark brown)
Hygroscopicity ^{a)}	204 mg/g	177 mg/g
Water absorbency ^{b)} (droplet method)	>180 min	13 min
Contact angle ^{c)}	145°	146°
Electrostatic propensity ^{d)}	56 sec	12 sec
Antibacterial property ^{e)}	1.7 x 10 ⁸ cfu/ml	1.0 x 10 ² cfu/ml

a) Calculated from adsorption-desorption isotherm (25 °C, 80 %), b) JIS L1907 (5.1.1), c) measured at 25 °C, d) JIS L1094 (5.1) half time measured by honestmeter (23 °C, 65%), e) JIS L1902, initial microbial colony count (*Escherichia coli*): 2.0 x 10⁵ cfu/ml, f) [Xyl] = 0.4 mol/l, 100 °C, 48 hr

メイラード反応によって繊維自身が化学的に発色したことが原因と考えられる。しかしながら、耐光性試験についても検討したところ、これまでの天然色素と同様に低い染色堅ろう度を示した(図7)。これは、上記の堅ろう度試験とは異なり、色素の発色団自身の化学構造が紫外線への耐久性に大きく影響するためと考えられる。次に、得られた繊維の引張強度試験を行った結果を図8にまとめた。キシロースを添加しない水溶液の加熱では(図の破線部)、タンパク質の熱変性などによって機械強度が徐々に低下していることが分かる。それに対して、キシロース水溶液で加熱した繊維は、加熱時間とともに機械強度の低下が認められるものの、強度低下の抑制効果が認められた。この原因については、現段階では明らかではないが、メイラード後期反応のアミノ基間の架橋反応、あるいは、熱変性に関与する繊維のアミノ基が糖によって保護されたことが原因であると推察できる。表1には、着色した羊毛繊維の各種

繊維物性をまとめた。親水性に係る物性についても調べたところ、これまでの糖類と反応させた合成繊維とは異なり、帯電性と吸水性は改善されたものの、吸湿性では若干の低下が認められ、撥水性に関しては殆ど影響が認められなかった。この原因として、羊毛繊維の複雑な多層構造とそれらの部位と糖質との反応性がこれら繊維物性の違いに深く係っていると考えられる。今後、さらなる検討が必要である。次に、食品でのメラノイジン色素は抗菌活性を示すことが知られており、着色した羊毛繊維に対しても同様の抗菌活性試験を行ったところ、大腸菌に対して強い殺菌性を示す興味深い結果が得られた。

(4) 本研究では、食品の分野で利用されているメイラード反応を応用することによって、羊毛やナイロンなどのポリアミド質繊維を着色することができた。反応時間、反応温度、糖濃度などの反応条件を検討した結果、羊毛繊維を濃色に着色することも可能となった。さらに、この着色方法は、安価で安全な糖類を原料としており、着色後の廃液処理が容易なため、将来的には工業的な利用についても期待が持てる技術となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 大江 猛、吉村由利香、Reactions of PET Fibers with Ethylenediamine in a Water Solution Containing Surfactants、繊維学会誌、査読有、Vol.68、2012、pp.253-258
- ② 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、Vol.67、2011、pp.200-205

[学会発表] (計10件)

- ① 大江 猛、吉村由利香、島田裕司、メイラード反応で着色した羊毛繊維の繊維物性、日本化学会第92春季年会、2013年3月23日、滋賀
- ② 大江 猛、吉村由利香、メイラード反応を利用したポリアミド材料の着色、日本油化学会フレッシュマンサミットOSAKA2012、2012年11月11日、大阪
- ③ 大江 猛、吉村由利香、糖質を利用したポリアミド材料の自己発色型着色技術、大阪市立工業研究所第10回技術シーズ発表会、2012年11月1日、大阪
- ④ 大江 猛、吉村由利香、メイラード反応を利用したポリアミド繊維の着色、日本不織布協会第4回産官学の集い、2012年7

月13日、大阪

- ⑤ 大江 猛、吉村由利香、メイラード反応を利用したタンパク質繊維の着色、平成24年度繊維学会年次大会、2012年6月8日、東京
- ⑥ 大江 猛、吉村由利香、キシロースを利用したタンパク質繊維の着色技術の開発、日本繊維機械学会第65回年次大会、2012年6月1日、大阪
- ⑦ 大江 猛、吉村由利香、還元糖との反応を利用した羊毛繊維の着色、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、神奈川
- ⑧ 大江 猛、還元糖を利用したナイロン繊維の黄変防止技術、大阪市立工業研究所第9回技術シーズ発表会、2011年7月10日、大阪
- ⑨ 大江 猛、吉村由利香、界面活性剤添加によるPET繊維のアミノリシスの加速効果、日本不織布協会第3回産官学の集い、2011年7月8日、大阪
- ⑩ 大江 猛、吉村由利香、界面活性剤存在下でのPET繊維とジアミンとの反応と繊維物性への影響、平成23年度繊維学会年次大会、2011年6月8日、東京

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：繊維染色剤

発明者：大江 猛、吉村由利香、島田裕司、上畑雅司、田嶋秀大

権利者：地方独立行政法人大阪市工業研究所、岡村製油株式会社

種類：特許

番号：特願2011-201054

出願年月日：2011年11月29日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

(所内の広報誌)

糖を使った繊維の安全性の高い着色技術、平成25年度工研テクノレポート、印刷中

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