

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26350085

研究課題名(和文)グリセリンを発色剤に用いた環境低負荷型着色技術の開発

研究課題名(英文)Development of low environmental load-type coloration methods using glycerol as color former

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・生物・生活材料研究部・研究主任

研究者番号：10416315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

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、芳香族アミンから合成されるアゾ染料の一部の使用が禁止されている。本研究では、安全な着色剤として、グリセリンの酸化反応で得られるグリセリン酸化物を利用した羊毛の濃色着色について検討した。その結果、フェントン反応を利用して得られるグリセリン酸化物を利用することによって、反応性の高い還元糖であるグリセルアルデヒドよりも短時間で羊毛を着色することができた。

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 deep colorations of wool fibers were investigated using glycerol oxides obtained by oxidation of glycerol. As a result, the reactions of wool fibers with glycerol oxides shortened largely their coloration time in comparison to those of glyceraldehyde, which gave wool fibers the deepest coloration in our previous works.

研究分野：複合領域

キーワード：着色技術 ポリアミド繊維 グリセリン メイラード反応 フェントン反応

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、一部の芳香族アミンが、発がん性物質やアレルギー疾患の原因物質として報告されており、繊維工業の分野においても、芳香族アミンおよびこれらを原料とする合成染料(特に、アゾ染料)の使用が欧州や中国を中心に規制されている。日本の企業においても、エコマークや国際規格であるエコテックス(OekoTex)などの基準を参考にして芳香族アミンが検出される衣料品の使用を自主的に規制している。合成染料の代替として従来の天然色素の利用が見直されているが、低い染色堅ろう度、長い染色時間、さらに、染料自身が高価であるなどの天然色素本来の問題点を有している。

(2)一方、澱粉の分解物やグルコースなどの還元糖とタンパク質やアミノ酸などのアミノ化合物を含む食品を加熱または長期間保存することによって、食品自身が黄色から茶褐色の色に着色することが古くから知られている。ビール、醤油、味噌などの自然着色がこれに該当する。この反応は、メイラード反応として知られており、蒲鉾、竹輪などの魚肉製品に還元糖を塗布し加熱することによって、人工的に焼き目を入れる食品加工が工業的に行われている。しかしながら、食品加工の分野以外でのメイラード反応の利用例は報告されていない。当研究室では、羊毛などのポリアミド繊維と安価な還元糖であるキシロースを反応させることによって、食品と同様に、繊維を黄色から茶褐色までに着色させることに成功している。興味深いことに、繊維のアミノ基に共有結合で色素が導入されるため、天然物由来の色素でありながら、合成色素に匹敵する高い染色堅ろう度を示すことも明らかにしている。しかしながら、還元糖を用いた着色方法では、高温で長時間の反応時間を必要とするため、繊維自身の熱劣化やエネルギー消費の増大などの解決すべき新たな問題点を生じている。着色時間の短縮方法の1つとして、反応性の極めて高いグリセルアルデヒドの利用が挙げられるが、天然から大量に得られないため、価格面で工業的な利用は困難である。

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、非常に効率の悪い産業の一つである。さらに、最近では、芳香族アミンを原料とする

多くの染料が発がん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消費の極めて小さい革新的な染色技術となる。本研究では、カーボンニュートラルな余剰資源として有効利用が求められているグリセリンを発色剤として利用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

本研究の目的を達成するには、グリセリンの酸化反応を行い、効率良くグリセルアルデヒドを水溶液中で生成する必要がある。グリセリンの酸化剤として繊維工業でも利用されている過酸化水素を用いることを念頭において研究を進める。ポリオール類の酸化反応に関しては、フェントン反応を利用した研究例が報告されており、特に、本研究では、上記の反応条件の検討と併せて、ポリアミド繊維とグリセリン酸化物との反応による繊維物性への影響について詳細に調べる。一方、メイラード反応の反応速度は、糖質の酸化反応が深く係っていることが報告されている。本研究では、グリセリンの酸化反応での反応条件を基に、糖アルコール、還元糖、さらには、非還元糖を過酸化水素で部分酸化させることによって、メイラード反応の反応速度の改善とともに反応のメカニズムの解明にも取り組む。

4. 研究成果

(1)これまでに報告されているフェントン反応と同様に、グリセリン水溶液に酸化剤である過酸化水素と鉄イオンを添加することによって、グリセリン酸化物が生成し、さらに、メイラード反応を利用することによって羊毛を着色することに成功した(図1)。塩化鉄のみを加えた系では、加熱によって水酸化

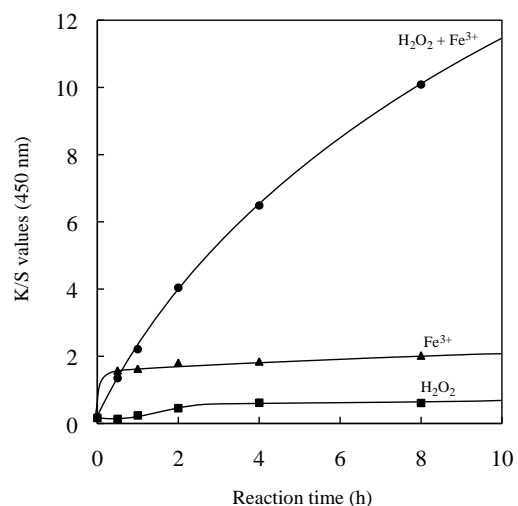


図1 羊毛繊維と各種酸化剤で酸化したグリセリンとの反応(H₂O₂:過酸化水素, Fe³⁺:塩化鉄)

鉄のオレンジ色の沈殿が生成し、沈殿が繊維に付着することによって繊維が着色し、一方、過酸化水素のみを添加した系では、溶液中に残留した過酸化水素によって羊毛が分解し、繊維自身が淡黄色に変色した。次に、グリセリンの酸化反応の詳細な検討を行ったところ、反応温度、グリセリン、塩化鉄、過酸化水素の各種濃度によって、羊毛の着色が大きく影響を受けた。さらに、羊毛以外の汎用繊維を用いて検証したところ、以前の還元糖を用いた反応系と同様に、繊維にアミノ基を持つ絹やナイロン繊維では、グリセリンによる着色が認められたが、アミノ基を持たないPET、綿、アクリル繊維ではグリセリンによる着色は認められなかった(図2)。反応のメカニズムの解明を目的として、グリセリンの代わりに、炭素数の異なる糖アルコール類、グリセルアルデヒドおよびジヒドロキシアセトンなどの三炭糖を用いて同様の反応を行った(図3)。結果として、エリスリトール

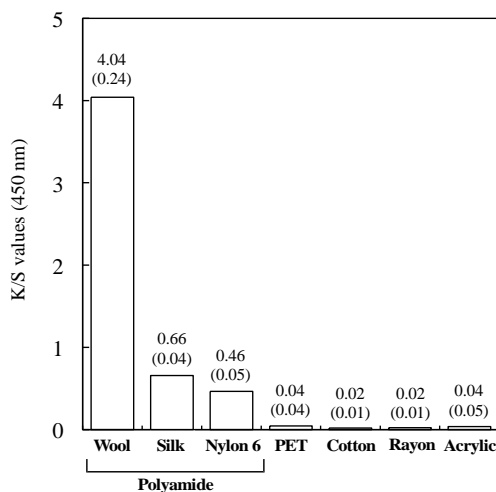


図2 グリセリン酸化物と各種繊維との反応(カッコ内は未反応の繊維のK/S値(着色濃度))

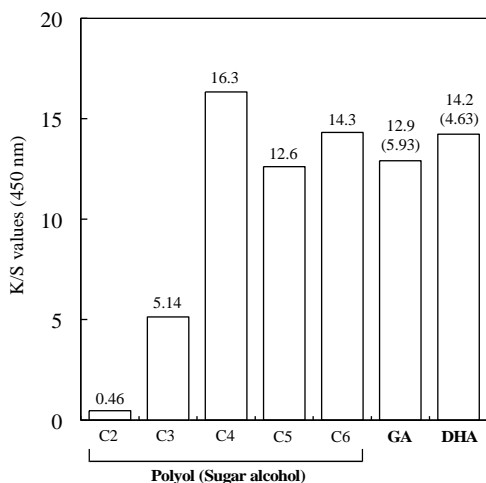


図3 羊毛と各種糖アルコールとの反応(C2:エチレングリコール, C3:グリセリン, C4:エリスリトール, C5:キシリトール, C6:グリシトール, GA:グリセルアルデヒド, DHA:ジヒドロキシアセトン)

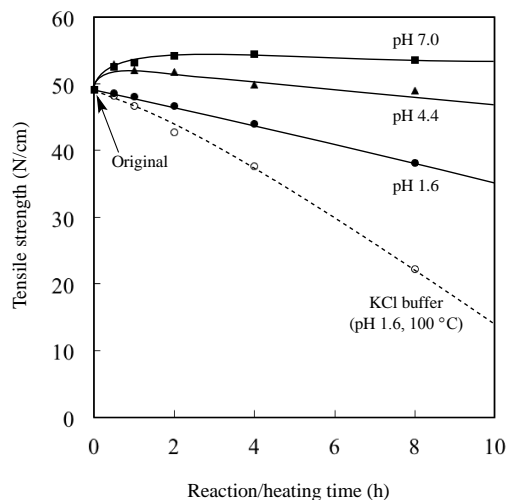


図4 グリセリン酸化物による羊毛繊維の着色時の機械強度と溶液のpH値の影響

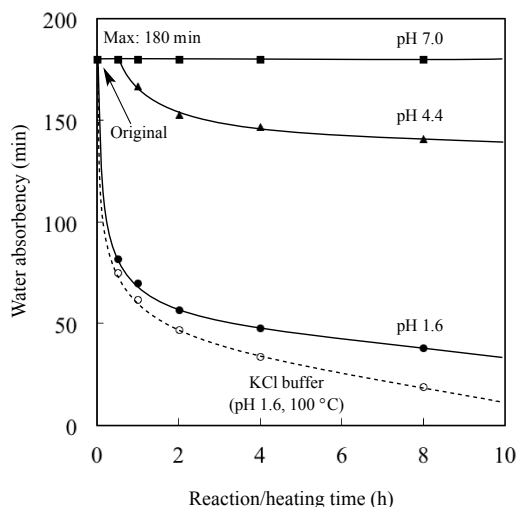


図5 グリセリン酸化物による羊毛繊維の着色時の撥水性と溶液のpH値の影響(JIS L1907 滴下法)

ルやキシリトールなどの水酸基の数が4以上の糖アルコールは、グリセリンよりも羊毛に対して高い着色効果を示した。一方、グリセルアルデヒドなどの三炭糖を用いた場合は、酸化剤無添加の系よりも羊毛を効果的に着色させた。おそらく、グリセルアルデヒドやジヒドロキシアセトンよりもさらに酸化された化合物(グリセロソンやグルシ酸など)の生成が、羊毛の着色時間の短縮に大きく関係していると推測される。

(2)次に、グリセリン酸化物で着色した羊毛の機械強度などの繊維物性について評価した。図4には、着色反応後の繊維強度の影響について検討した結果を示す。グリセリン酸化物の生成に必要なフェントン反応では強い酸性条件を必要とするため、着色反応の進行とともに羊毛の機械強度の低下が認められた。しかしながら、同条件での酸性水溶液中で加熱した繊維と比較した場合、強度の低下は小さかった(図4の破線)。これは、以前に報告した還元糖を用いた系と同様に、着

表1 羊毛繊維の各種染色堅ろう度への影響

	Colored by Maillard reaction (pH 1.6) ^{h)}		Colored by Maillard reaction (pH 7.0) ⁱ⁾	
	Fading	Migration	Fading	Migration
Acid ^{a)}	5	—	4 (4-5) ^{k)}	—
Alkali ^{b)}	4-5	—	3 (4) ^{k)}	—
Xenon arc lamp light ^{c)}	2	—	4<	—
Rubbing ^{d)} (dry/wet)	5/5	5/4-5	5/4-5	5/4-5
Washing ^{e)}	5	4-5	3-4	5
Perspiration ^{f)} (acid/alkali)	5/5	5/5	4/3-4	5/5
Hot water ^{g)}	5	4-5	5	4

a) JIS L0851, b) JIS L0852, c) JIS L0843, d) JIS L0849, e) JIS L0844 (C-1), f) JIS L0848, g) JIS L0845, h) [glycerol] = 1.37 mol/l, [H₂O₂] = 0.44 mol/l, [FeCl₃] = 0.044 mol/l, 100 °C, 2 hr, i) [glycerol] = 1.37 mol/l, [H₂O₂] = 0.44 mol/l, [FeCl₃] = 0.044 mol/l, [NaOH] = 0.30 mol/l, 100 °C, 2 hr, j) [glycerol] = 1.37 mol/l, [FeCl₃] = 0.044 mol/l, 100 °C, 2 hr, k) after washed by distilled water enough.

色反応の進行とともに、羊毛のアミノ基の一部が架橋反応を起こし、繊維の強度低下を抑制したと考えられる。興味深いことに、フェントン反応直後の反応溶液を中和したところ、中性条件では反対に機械強度の増加が認められた。次に、着色反応後の繊維の撥水性（図5）への影響についても調べたところ、機械強度と同様に、フェントン反応後の酸性条件では、繊維の撥水性が大きく低下した。これは、羊毛繊維表面の脂質が酸によって遊離したことが原因と考えられる。溶液を中和することによって、機械強度と同様に撥水性も大幅に改善された。結果として、本研究で得られた着色技術は、撥水性と吸湿性の両立が必要となるスーツやコートなどの多くの衣料品や繊維製品に利用することができる。グリセリン酸化物で着色した羊毛の染色堅ろう度についても検討を行った（表1）。以前に報告した還元糖で着色した羊毛と同様に、酸性条件のグリセリン酸化物で着色した羊毛の場合、耐光堅ろう度を除いて、4-5級あるいは5級の極めて高い染色堅ろう度を示した。この結果は、グリセリン酸化物が羊毛タンパクのアミノ基との化学反応によって、色素の発色団が繊維に対して共有結合で導入されたことを意味している。一方、中性条件で着色した羊毛についても調べた結果、上記の染色堅ろう度に加えて4級以上の良好な耐光堅ろう度の結果も得られた。詳細なメカニズムは不明であるが、メラノイジン色素の生成時にフェントン反応に用いた鉄イオンが溶液中で存在しており、中性条件下において羊毛と色素の間に鉄イオンが配位し、光に対する染色堅ろう度が改善されたと思われる。今後、ICP発光などを利用して色素の金属種を検査する必要がある。

(3) 食品のメイラード反応を利用して羊毛などの繊維を着色する際の大きな課題とし

て、着色時における色相の制御が難しいことが挙げられる。そこで、着色した羊毛の色調の変化を期待して、グリセリン酸化物で着色した羊毛の媒染処理の効果について調べた。硫酸銅などの銅イオンを用いて羊毛の媒染処理を行った結果、これまでに検討した還元糖を用いた系と同様に、繊維の濃色化が認められた。さらに、媒染処理後の羊毛繊維の耐光堅ろう度についても評価を行ったところ、金属イオンの種類によって堅ろう度に変化が認められた。特に、銅イオンで堅ろう度の改善が認められた。おそらく、天然色素と同様に重ね媒染の効果を得られたと類推できる。媒染処理以外の方法として、ハロゲン化合物を中心にグリセリン誘導体の利用について検討したが、グリセリンの誘導体の多くは水酸基を化学修飾したものが多く着色反応自体が進行しなかった。現状、黄や茶系統以外の色の発現は難しいと考えられるが、グリセリン誘導体による羊毛の着色に関しては、着色効果と原料コストの両面で候補となる化合物を再度検討する予定である。

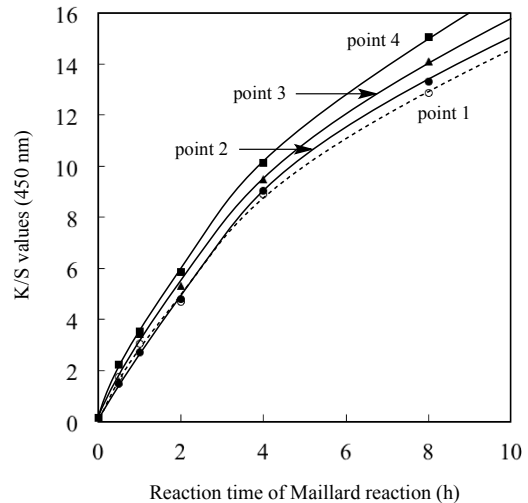


図6 One-pod 反応における羊毛繊維を添加するタイミング (point 1~4の詳細は本文に記載)

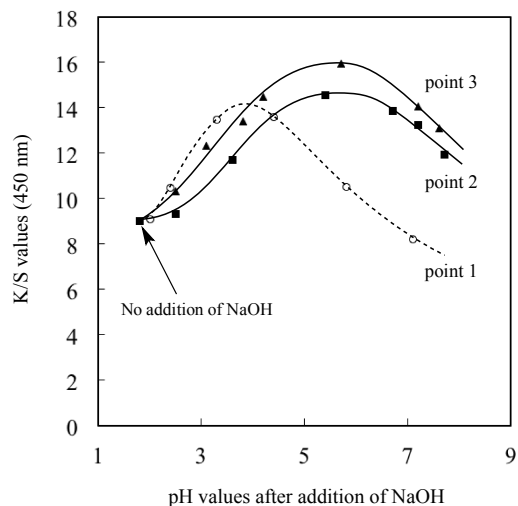


図7 One-pod 反応におけるアルカリを添加するタイミング (point 1~3の詳細は本文に記載)

次に、酸化反応とメイラード反応を同時に行う方法について検討した。これまでは、グリセリンをフェントン反応で酸化する一段階目の酸化反応、フェントン反応で生成した酸を中和する二段階目の中和反応、さらに、グリセリン酸化物と羊毛が反応する三段階目のメイラード反応の三つの反応を利用して羊毛の着色を行ってきた。特に、One-pod 反応を検討した場合には、反応溶液中には常に羊毛が存在しており、一段階目の酸化反応では、酸化剤による繊維上のメラノイジン色素の脱色、さらに、羊毛タンパクの酸化されることによる繊維強度の低下が危惧される。さらに、二段階目の中和反応では、塩基を添加することによるフェントン反応への影響、塩基を添加する際の羊毛の加水分解の影響を調べる必要がある。フェントン反応とメイラード反応を同浴で行った結果を図 6 に示す。ここでは、羊毛を反応系に添加するタイミング (point 1~4) について検討した。point 1 では、反応前に羊毛を添加しており、point 2~4 は、フェントン反応終了後、0 分、30 分、60 分後に羊毛を添加している。羊毛を入れるタイミングが遅い程、わずかであるが着色濃度の増加が認められたが、反応前に羊毛を添加しても繊維上の色素の分解は認められなかった。次に、二段階目の中和反応における塩基の添加のタイミングと添加量の影響についても調べた (図 7)。point 1 はフェントン反応の前、point 2、3 はフェントン反応の 0 分、60 分後に塩基として水酸化ナトリウムを添加している。フェントン反応前に添加した系では pH 4 以上でグリセリン酸化物が十分合成されず羊毛の着色濃度を低下させた。一方、フェントン反応後に中和した系では、pH 6 付近で羊毛の着色が効果的に進行した。反応系を十分に攪拌することによって、羊毛への酸化剤や塩基の付着による繊維強度の劣化を抑制できることも確認できた。以上の結果から、フェントン反応とメイラード反応を同浴で行うことが可能となった。

(4)本研究では、還元糖の中でも着色効果の高いグリセルアルデヒドの代替として、グリセリンの酸化反応で得られるグリセリン酸化物を利用することによって、羊毛繊維などのポリアミド繊維を着色することに成功した。当初の研究計画とは異なり、酸化反応に利用するフェントン試薬に含まれる鉄イオンによって、生成した色素の耐光堅ろう度が大幅に改善できる興味深い結果も得ることができた。さらに、反応条件を検討することによって、上記の酸化反応と着色反応であるメイラード反応を同浴で反応することも明らかとなり、現在、染色試験機を利用した着色システムの開発を行っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

大江 猛、森芳邦彦、大本貴士、吉村由利香、メイラード反応で着色した羊毛における媒染処理の効果、Journal of Fiber Science and Technology、査読有、Vol.73、2017、pp.34-41、

DOI: 10.2115/fiberst.2017-0005

大江 猛、中井猛夫、吉村由利香、Coloration of Different Textile Fibers Using Glycerol Oxides、Textile Research Journal、査読有、Vol.86、2016、pp.2216-2224、

DOI: 10.1177/0040517515622148

大江 猛、森芳邦彦、大本貴士、吉村由利香、島田裕司、メイラード反応で着色したポリアミド繊維の抗菌活性、繊維学会誌、査読有、Vol.71、2015、pp.151-156、

DOI: 10.2115/fiber.71.151

大江 猛、吉村由里香、島田裕司、メイラード反応によるクロムなめし牛革の着色、繊維学会誌、査読有、Vol.70、2014、pp.187-189、

DOI: 10.2115/fiber.70.187

大江 猛、吉村由利香、Coloration of polyamide fibers in an aqueous solution by Maillard reaction、Textile Research Journal、査読有、Vol.84、2014、pp.539-545、

DOI: 10.1177/0040517513503731

大江 猛、吉村由里香、島田裕司、メイラード反応で着色した羊毛の染色堅ろう度と繊維物性、科学と工業、査読有、Vol.88、2014、pp.89-95、

<http://iss.ndl.go.jp/books/R000000004-I025336165-00>

〔学会発表〕(計 13 件)

大江 猛、吉村由利香、メイラード反応で着色した羊毛繊維の繊維物性(2)-グリセリン酸化物による着色-、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

大江 猛、吉村由利香、グリセリン酸化物を利用した羊毛の着色技術、機能性繊維フェア、2017 年 2 月 23 日、大阪産業創造館(大阪市中央区)

大江 猛、吉村由利香、グリセリンを着色剤に利用した羊毛の着色技術、平成 28 年度府市合同発表会、2016 年 12 月 2 日、大阪産業創造館(大阪市中央区)

大江 猛、吉村由利香、メイラード反応で着色した羊毛への媒染処理の影響、日本不織布協会第 8 回産官学連携の集い、2016 年 7 月 8 日、太閤園(大阪市都島区)

大江 猛、吉村由利香、メイラード反応で着色させた羊毛繊維における媒染処理の影響、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年 6 月 10 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

大江 猛、吉村由利香、還元糖を利用した羊毛繊維の着色-媒染処理による影響-

日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市）

大江 猛、中井猛夫、吉村由利香、グリセリンを利用した羊毛繊維の着色、日本不織布協会第 7 回産官学連携の集い、2015 年 7 月 10 日、太閤園（大阪市都島区）

大江 猛、中井猛夫、吉村由利香、フェントン反応で得られるグリセリン酸化物を利用した羊毛繊維の着色、平成 27 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 12 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

大江 猛、中井猛夫、吉村由利香、グリセリンを発色原料に用いた羊毛の着色技術、日本繊維機械学会第 68 回年次大会、2015 年 6 月 6 日、大阪科学技術センター（大阪市西区）

大江 猛、中井猛夫、吉村由利香、グリセリン酸化物を利用したポリアミド繊維の着色、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 27 日、日本大学船橋キャンパス（千葉県船橋市）

大江 猛、森芳邦彦、大本貴土、吉村由利香、食品由来のメラノイジン色素を導入させた羊毛繊維の抗菌性評価、平成 26 年度府市合同発表会、2014 年 6 月 11 日、大阪市立工業研究所（大阪市城東区）

大江 猛、森芳邦彦、大本貴土、吉村由利香、メラノイジン色素を導入させたポリアミド繊維の抗菌性評価、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 8 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

大江 猛、中野博文、吉村由利香、還元糖を利用したポリアミド繊維の着色、第 15 回関西グライコサイエンスフォーラム、2014 年 5 月 24 日、大阪市立大学杉本キャンパス（大阪市住吉区）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・生物・生活材料研究部・研究室長
研究者番号：00416314

中井 猛夫（NAKAI, Takeo）
地方独立行政法人大阪市立工業研究所・生物・有機材料研究部・研究員
研究者番号：60443545

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.omtri.or.jp/research/bio/ocm/>
（大阪市立工業研究所 機能性色材研究室、糖質を使った繊維の安全性の高い着色技術）

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・生物・生活材料研究部・研究主任

研究者番号：10416315

(2) 研究分担者

吉村 由里香（YOSHIMURA, Yurika）