

博 士 論 文

酸化染料染色におけるケラチン繊維表面層での
重合・分解反応の寄与に関する研究

2 0 1 6 年

桑 原 里 実

目次

序章 研究の背景と目的	- 1 -
1. 染毛と染毛剤について	- 1 -
1.1 染毛の歴史	- 1 -
1.2 毛髪の色	- 1 -
1.3 染毛剤の種類	- 4 -
2. 酸化染料および酸化染料重合機構	- 7 -
2.1 酸化染料中間体の酸化重合反応	- 9 -
2.2 溶液中での酸化重合反応	- 21 -
2.3 重合反応機構におよぼす因子	- 23 -
3. ケラチン繊維に対する酸化染料染色機構	- 25 -
3.1 ケラチン繊維の構造と機能	- 25 -
3.2 酸化染料染色機構モデル	- 29 -
3.3 染色過程	- 31 -
4. 本研究の目的	- 35 -
5. 本論文の概要	- 35 -
第 1 章 酸化染料中間体／アルカリ／過酸化水素染色系における染着挙動	- 41 -
第 1 節 染着量 (K/S) -時間 (t) 曲線による検討	- 43 -
1. 緒言	- 43 -
2. 実験	- 43 -
3. 結果	- 44 -
4. 結論	- 53 -
第 2 節 表面反射率曲線および L*a*b*表色系による検討	- 54 -
1. 緒言	- 54 -
2. 実験	- 54 -
3. 結果	- 56 -
4. 考察	- 68 -
5. 結論	- 78 -
第 3 節 酸化染料中間体 3 成分系での染着性による検討	- 80 -
1. 緒言	- 80 -
2. 実験	- 80 -
3. 結果と考察	- 81 -
4. 結論	- 94 -
第 1 章のまとめ	- 95 -
第 2 章 繊維表面固／染液界面における酸化染料分解反応とその寄与	- 98 -
1. 緒言	- 98 -

2. 実験	- 99 -
3. 結果	- 100 -
4. 考察	- 115 -
5. 結論	- 117 -
第 2 章のまとめ	- 119 -
第 3 章 酸化染料染色におよぼす酸化染毛剤に含まれる添加剤成分の影響	- 121 -
第 1 節 AsA, EDTA 単独系での作用と染着挙動におよぼす影響	- 122 -
1. 緒言	- 122 -
2. 実験	- 122 -
3. 結果と考察	- 122 -
4. 結論	- 141 -
第 2 節 AsA/EDTA 共存系での作用と染着挙動におよぼす影響	- 143 -
1. 緒言	- 143 -
2. 実験	- 143 -
3. 結果と考察	- 143 -
4. 結論	- 154 -
第 3 節 アンモニウム塩系での作用と染着挙動におよぼす影響	- 155 -
1. 緒言	- 155 -
2. 実験	- 155 -
3. 結果	- 155 -
4. 考察	- 161 -
5. 結論	- 163 -
第 3 章のまとめ	- 165 -
結 章 総 括	- 167 -
今 後 の 課 題	- 170 -
謝 辞	- 172 -

序章 研究の背景と目的

1. 染毛と染毛剤について

1.1 染毛の歴史

毛髪の色を変える要望は生まれながらの人間の特徴であるようであり、2500年以上にわたり様々な方法のヘアカラーが実施されてきたと報告されている[1,2]。人類の歴史を通して、社会的地位を差別化する方法として毛髪の色を変える手法がとられる場合もあった。

染毛は古代エジプト時代から行われていたとの記録があり、19世紀以前では橙赤色染料のヘナ[3,4]や黄色の色素を含むカモミール[3]、暗青色のインディゴ、赤褐色（ヘマテイン）を含むログウッド、未熟の胡桃からの抽出物（ピロガロール）など染色に有効な植物や鉱物の色素が利用された。ラムセス二世の時代、ヘナを用いて毛髪を赤色に変化させたり、古代ギリシアでは毛髪をカリウム溶液に浸漬させて漂白し、黄色の花の花弁や花粉からできた軟膏のようなものを塗り込んだ[5]記録が残っている。また、黒色に染めるには硫化鉛を生じさせるコールの粉末が利用された。染毛手法の一つには毛髪表面に付着させた硫化鉛を銀製の櫛でコーミングした際に生じる硫黄ガスを晒すことで黒色に変化させる方法と、別の手法としてビネガーを用い、酢酸鉛を生成させることで黒褐色に変化させる方法があったと言われている。後者の方法は酢酸鉛を含む製剤を毛髪に塗布し、酸化した金属塩を毛髪構成成分の硫黄と反応させ、徐々に毛髪を暗くしていく[6]現在の金属染料をベースとする染毛剤の先駆けとなる手法であり、長い歴史がある。染毛時に酸化剤である過酸化水素が導入される1867年までは、毛髪を明るくする方法にはアルカリと太陽光からの紫外線照射に頼るものであり、ローマ人は毛髪を苛性ソーダ液に浸けた状態で長時間、太陽のもとに座っていたとも言われている。また、水酸化カリウム（アルカリ）を適量含む木灰も利用され、19世紀初頭にパリで流行した。

日本において染毛をした人物として記録に残っているのは平安時代末期の武将、斎藤実盛であり、平家物語巻第七（1183年）に記述されている。また、江戸時代には黒い油で白髪を隠す“美玄香”，明治時代には“お歯黒式”染毛剤が普及したとの記録があり、この染毛剤はタンニン酸と鉄とから成る着色物質を毛髪に塗布し、10時間程度放置させ、染毛したと言われている。

19世紀半ばになると、近代科学の発展にともない、新しく効果的な化合物が合成されるようになり、それまで主体であった植物や鉱物、タンニン酸等の天然資源による着色から合成化合物による着色へと移行が始まった。はじめて使用された酸化染料の主原料は1845年のピロガロール（Pyrogallol）である。毛髪着色剤として1863年にA.W.Hofmannにより *p*-フェニレンジアミンの酸化による着色が報告された[7]後、1883年にP.Monnetにより現在の酸化染毛剤の原型である過酸化水素との組み合わせによる染色法の特許が取得された[8]。この特許によると、毛髪はジアミンと過酸化水素の溶液に浸すことにより茶色の色素へ染色されるとの内容であり、この過程は1888年から1897年にかけてE.Erdmann兄弟により出願された一連の特許[9]の中に詳述されている酸化染色機構の始まりであるとされている。E.Erdmann兄弟らはP.Monnetのジアミンの酸化に加えて *p*-アミノフェノールや2,4-ジアミノフェノール等のフェノール類の酸化染料中間体の酸化の内容を加えた。

1.2 毛髪の色

毛髪の色は遺伝子で制御されており、特有の色は人種群と関連している。金髪はスカンジナビア人

の間で広く行き渡り，黒髪はアジア系，アラブ系，南欧系やアフリカ系の特徴である．中欧や北欧系の茶色い毛髪には色調に種々の特徴がある．赤色の毛髪はケルト民族と関係がある．毛髪の色はメラニン色素の含有比率が異なることに起因する．

1.2.1 メラニン色素

毛髪的主要な天然色素構成要素はメラニンである．これまでの研究から，この色素はアミノ酸チロシン (A) の連鎖的酸化をもたらす一連の酵素反応に由来することが示されており，メラニン色素の構造に関する知見には Nicolaus[10]と Mason[11]によるものがある．まず，それらの反応 (図 1) の第一段階はドーパ (B) へのチロシンの水酸化である．ドーパはドーパキノン (C) に酸化され，ドーパクロム (D) に環化される．ドーパクロムの脱炭酸により生じる 5,6-ジヒドロキシインドール (E) または 5,6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸 (F) はメラニン前駆体であり，これらの酸化重合により茶色みの黒色色素を生じさせる．一般に，5,6-ジヒドロキシインドールの重合を介して生じたメラニンはユウメラニン (G) と呼ばれている．ユウメラニン生成生合成経路から派生してドーパキノンとアミノ酸システインとの重合から黄色色素のフェオメラニンが生成する[12]．Nicolaus はメラニン

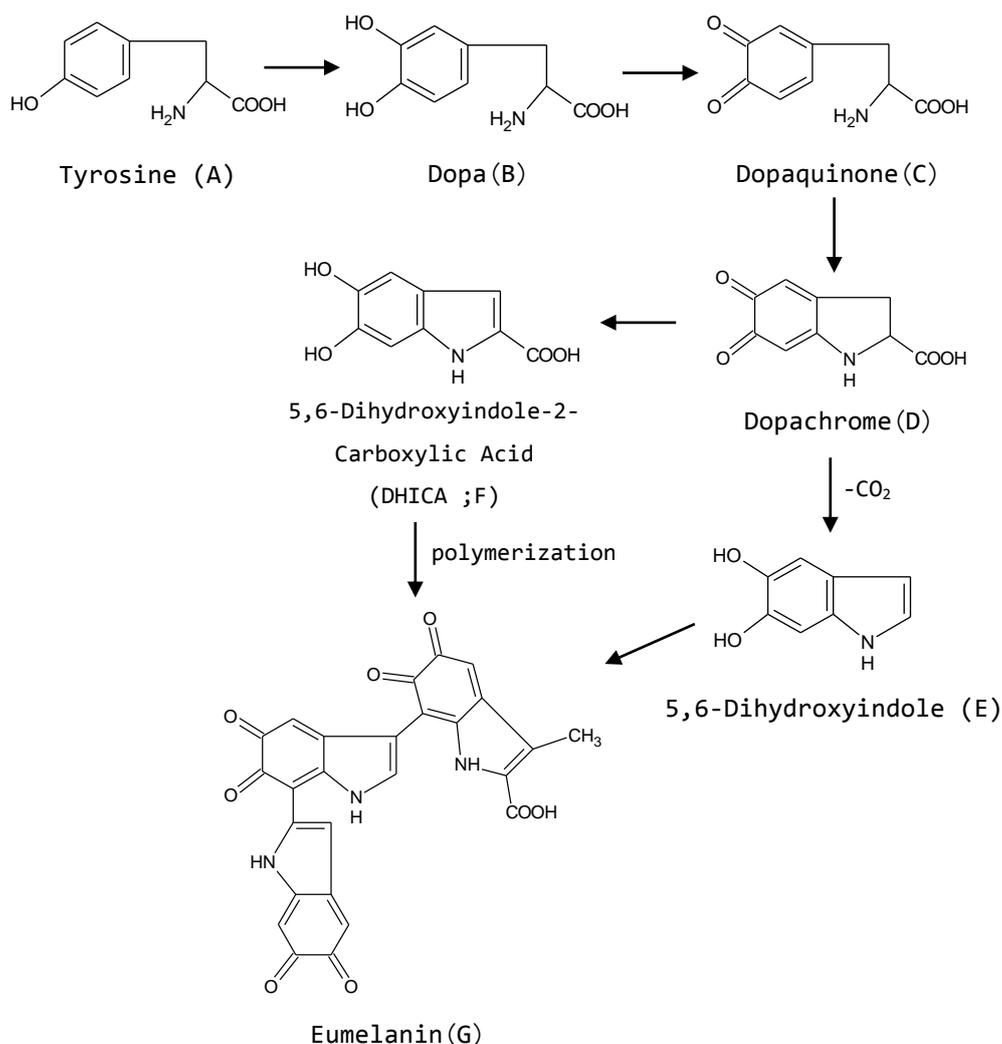


Fig.1 Postulated biosynthetic pathway to structure of eumelanin.

が 5,6-ジヒドロキシインドール形成過程 (Raper[13, 14]) での数種の重合体から形成されたランダムな複合重合体であると提示した[10]のに対し, Mason は 5,6-ジヒドロキシインドールの単重合体であると主張した[11]が, 両著者の理論はインドールキノンユニットがメラニンの主な構成ユニットであると述べている。

メラニン色素は初期段階で, 毛包基底膜に位置するメラノサイトで生成される。長さ約 1 マイクロメートル, 直径 0.2~0.8 マイクロメートルの扁平な回転楕円形をした顆粒として毛幹に侵入する[15]。メラニン顆粒の大部分はコルテックス領域内およびメデュラに存在する[16]。

1.2.2 メラニン色素の脱色

既に述べたように, 毛髪を明るくする試みは日光暴露法など古くから行われてきたが, 過酸化水素の導入後は酸化剤を用いた脱色が主流となり, メラニン色素の除去, 分解にはアルカリ性の過酸化水素が使用されるようになった。脱色製剤には酸化剤 (過酸化水素) の他, 促進剤として加えられる過硫酸塩が含まれる[17]他, 過酸化物の分解を最小限にするための安定剤 (金属封鎖剤等) が配合され, 一般に pH9.0~11.0 の範囲で適応されている。

過酸化水素はアルカリ剤存在下でメラニン色素を酸化分解する作用があるが, アルカリ剤により毛髪を膨潤させ, 過酸化水素を繊維内部に浸透, 拡散させる。この作用は繊維自体の力学強度の低下, 繊維光沢の損失や粗い手触り感の増大など繊維表面の粗面化を生じさせる[18]。

毛髪の脱色に関する研究は古くから行われており, 過酸化水素による色素の酸化分解反応は拡散の律速であると考えられているが, 酸化速度論に関する知見は報告されていない。Zahn[19]は毛髪タンパクにおける酸化反応が主にシスチンで生じること, Robbins ら[20-22]は脱色中にチロシン, トレオニン, メチオニンのアミノ酸残基に少量の分解が生じることを示した。彼らは主な分解反応は繊維中のジスルフィド結合において起こると提唱し, 通常の脱色条件下で毛髪のジスルフィド結合の 15~25%が分解する一方で, 実用の過激な脱色条件下ではシスチン架橋の 45%が損傷することを示している。Harris ら[23]はケラチン繊維の還元とメチル化によって湿潤引張特性がジスルフィド含有量とともに減少すること, Alexander ら[24]は過酢酸で酸化処理した羊毛繊維に関する研究で Harris ら[23]と同様の報告をしている。また, Robbins はアルカリの過酸化水素で処理した酸化毛髪についても同様の現象を見出しており, 脱色中に生じる毛髪の湿潤引張特性の減少はシスチン架橋の開裂に起因することと結論づけた。過酸化水素処理したケラチン繊維ではシスチンが減少し, システイン酸の増加が確認されている[25-27]が, アミノ酸分析によるブリーチ処理毛髪のシスチンとシステイン酸との合

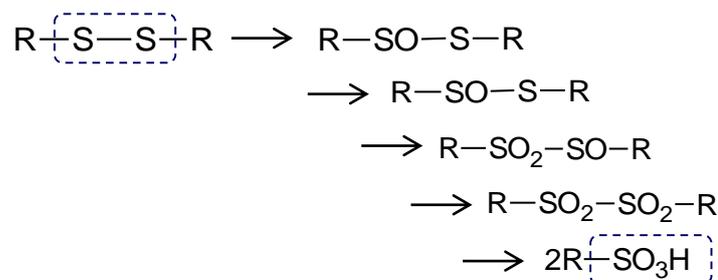


Fig.2 S-S fission of disulfides in an aqueous alkaline oxidizing medium [28].

計量は未処理毛とほぼ変化がなく[29]、ジスルフィド結合が酸化されてシステイン酸を生成する反応(図2)が主に生じている[28]と考えられている。

また、奥らは未処理毛およびブリーチ毛を水漬させた際に溶出するタンパク質を加水分解後、アミノ酸分析を行った結果、ブリーチ毛で多量のタンパク質成分が溶出することを報告した[30]。

さらに、Wolframら[31]は過酸化水素が毛髪タンパクよりもメラニンと速く反応すること、過酸化水素の酸化反応から分離したメラノタンパクに派生する生成物の同定よりメラニンの構造に関する知見や脱色過程における酸化分解機構について報告し、Robbinsらの結果を支持している[31]。また、坂本らはブリーチ処理した毛髪からメラニンを単離し、メラニンの減少を定量した[24]。このような酸化分解した毛髪タンパク質やメラニンが溶出する現象は透過型電子顕微鏡(TEM)写真からもメラニン顆粒が溶解したとする孔が観察される[29]等の変化が報告されている[33, 34]。さらに、ブリーチ毛髪ではメデュラの空洞化により毛髪の艶が低下することが長瀬らによって指摘されている[35]。近年では、名和がブリーチ処理による毛髪中メラニンにおよぼす化学的、物理的特性変化について原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価し、ブリーチ処理によるメラニンの相互作用によって弾性率が向上したことを報告した[36]。

1.3 染毛剤の種類

先に述べたように、様々な毛髪の染色方法が試みられてきたが、染料を毛髪に塗布する染毛は常法とされている[37]。染毛剤の種類により仕上がりや色の持続性等が大きく異なり、現在では市場に多種多様な染毛剤が流通しているが、特に色の保持力、使用される染料の種類等により染毛剤の分類がなされている。

染毛剤は酸化型と非酸化型の2種類の主なカテゴリーに分けられ、毛髪に塗布してからの色の持続期間に応じて一時、半永久、永久染毛剤と分類されている[38, 39]。日本の薬事法においては医薬部外品としての染毛剤と化粧品としての染毛料とに分類されており、染毛剤は永久染毛剤と言われ、酸化染料中間体を配合した酸化染毛剤と、ポリフェノールや金属等を配合した非酸化染毛剤とに分けられる。また、毛髪のブリーチのみを行う脱色剤がある。染毛料は半永久染毛料と一時染毛料とに分類されている。以下に各染毛剤および染毛料の特徴を示し、表1にその特徴をまとめた。

1.3.1 酸化染毛剤(Oxidation hair dye)

酸化染毛剤は色持ちが良く、幅広い明るさと色調が特徴である。酸化染毛剤はⅠ剤とⅡ剤とに分かれており、Ⅰ剤には酸化染料中間体とアルカリ剤、Ⅱ剤には過酸化水素が主成分として配合されている。使用時に、Ⅰ剤とⅡ剤を混合し、毛髪に混合物を塗布することで、毛髪のメラニン色素を分解し、脱色すると同時に、酸化重合反応し生成した着色化合物により着色することから明るく幅広い色調を調製することが可能となる。

しかし、アルカリ剤や過酸化水素を主な成分とすることから毛髪の損傷をとまなうとともに、酸化染料中間体による感作(接触性皮膚炎)を生じさせる場合がある。アルカリ剤の配合量の程度の大きい“アルカリカラー”、小さい“ローアルカリカラー”、アルカリ剤の配合されない“酸性酸化型カラー”に分けられているが、基本的にアルカリ量が低くなると毛髪の損傷は少なくなるものの色調の限られた染毛となる。

1.3.2 非酸化染毛剤 (Non-oxidative hair dye)

通称“オハグロ式”と呼ばれる染毛剤で、原理は毛髪中で Fe イオンとタンニン等のポリフェノールによって黒色素を形成し、毛髪を染色する。非酸化染毛剤には過酸化水素を使用しないため、毛髪への損傷は少ないものの脱色作用がなく、髪色の明るさはかわらない。

1.3.3 脱色剤 (Decolorants)

脱色剤には“ブリーチ剤”と“ライトナー”の2種類がある。“ブリーチ剤”には過硫酸塩が配合されており、これにⅡ剤を混合すると非常に高いブリーチ作用が発揮され、髪色の明度を上げることが可能である。“ライトナー”は染料未配合のアルカリカラーで、ブリーチ剤での明度ほどのブリーチ作用はなく、損傷の程度も小さい。

1.3.4 半永久染毛料 (Semi-permanent hair colorants)

半永久染毛料には酸性染料を配合した酸性染毛料と 2001 年の化粧品規制緩和により化粧品への配合が可能となった塩基性染料や HC 染料などの新規染料を配合した新規染毛料とがある。

酸性染毛料は市場では“酸性染毛料”，“酸性カラー”，“ヘアマニキュア”，“カラーリンス”等と呼ばれるものである。酸性染毛料に配合されている酸性染料分子は負電荷を持ち、毛髪ケラチンタンパ

Table.1 Types of the hair color

Pharmaceutical Affis Act	Type	Dye・primary ingredients	Oxidizing agents	pH	Effectual period of time	Alias
Quasi-drugs	Permanent hair colorants Oxidation hair dye	Oxidative dyes Alkaline agents	○	Natural~ Alkaline	2~3 months	•Alkaline color •Low alkaline color •Acid oxidized form color
	Non-oxidative hair dye	Polyphenols Metal ions	×	Alkaline	1 month	•Ohaguro(black painted teeth) type
	Decolorants Decolorants	Salts of persulfate Alkaline agents	○	Alkaline	-	•Powder bleach •Lightener
Cosmetics	Semi-permanent hair colorants Acidic hair dye	Acid dyes	×	Acidity	3~4 weeks	•Hairmanicure
	Newly hair dye	Basic dyes HC dyes	×	Natural~ Alkaline	2~3 weeks	•Hairmanicure •Color rinse •Treatment color
	Temporary hair colorants Hair coloring	Pigments Oil-soluble dyes	×	-	1 day	•Color spray •Color sticks •Hair mascara

クの正電荷とのイオン結合により、毛髪を着色する。染料分子が大きいいため、染料は毛髪内部には浸透せず、毛髪表面に染着する。染毛料には酸化剤は含まず、脱色作用はないものの頭皮や毛髪への作用は柔和である。酸性染毛料は皮膚が染まりやすい。

新規染毛料は市場では“塩基性カラー”と呼ばれ、正電荷を持った染料が毛髪ケラチンタンパクの負電荷とイオン結合により毛髪を着色する。酸性カラーと同様、塩基性染料分子が大きいいため、染料は毛髪内部には浸透せず、毛髪表面に染着する。また、極性を持たない HC 染料（表 2）分子は分子量が小さく、分子間力によって毛髪内部に染着する。カチオン界面活性剤との親和性が高く、トリートメント作用を持たせたカラートリートメントとして市場に出回っている。色持ちは酸性染毛料とほぼ同じ 3

Table.2 Structural of acid dyes used in semipermanent hair dyeing formulation[40].

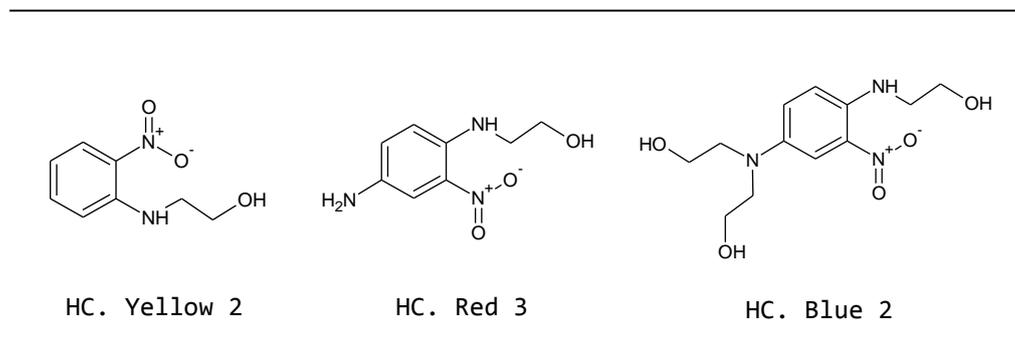
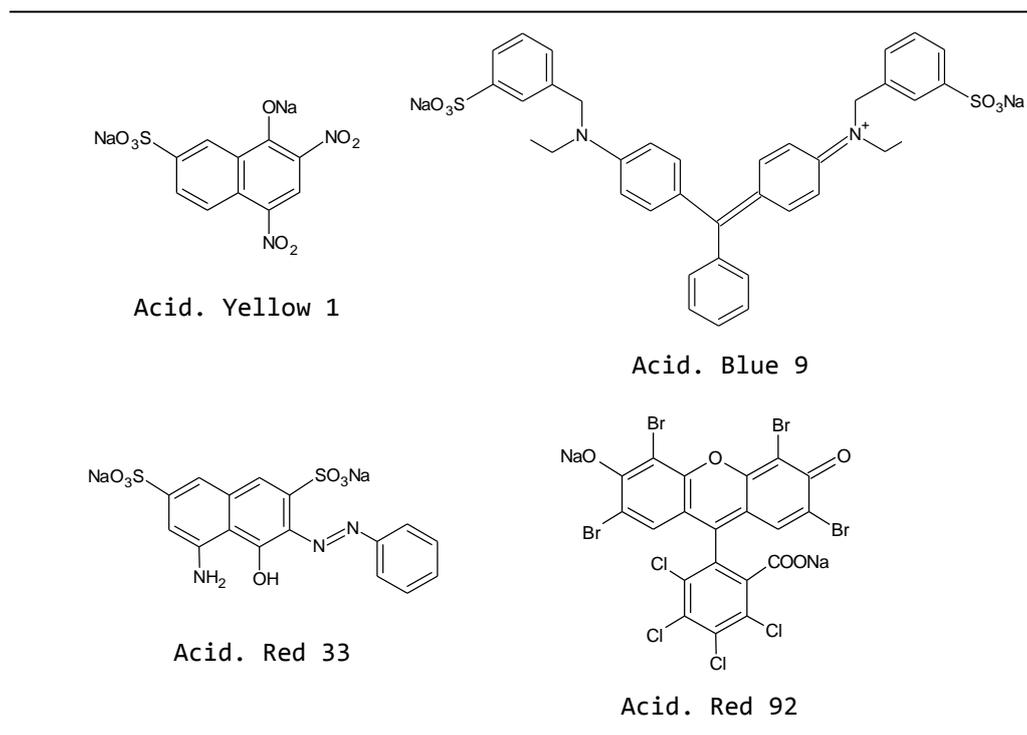


Table.3 Structural of acid dyes used in temporary non-oxidative dye formulation[40].



週間程度であるが、皮膚に染まりにくい特徴がある。

1.3.5 一時染毛料 (Temporary hair colorants)

一時的に毛髪表面のみを着色する染毛料は“毛髪着色料”，“テンポラリーカラー”と呼ばれており，顔料等を使用したカラスプレーやマスカラタイプの染毛料である。原理は毛髪表面に顔料や油性染料を付着させ，一時的に毛髪キューティクルを着色する。毛髪を明るくさせるブリーチ作用はない。一時的な染毛であるために洗髪することで染料は容易に脱着する特徴がある。近年，色材に分子量の大きい酸性染料（表 3）が利用されている。これらは溶液中ではアニオンとして容易に溶解し水への溶解度が高いが，毛髪に塗布すると毛髪内部への浸透は最小限であり，洗髪によって染料は脱着する[41]。

2. 酸化染料および酸化染料重合機構

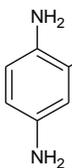
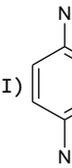
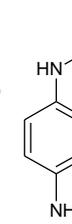
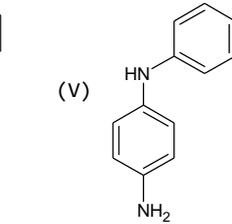
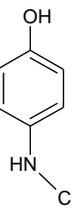
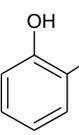
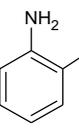
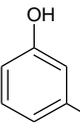
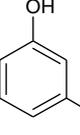
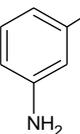
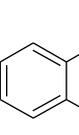
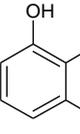
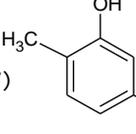
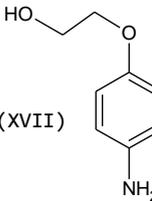
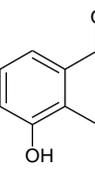
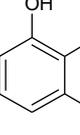
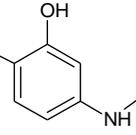
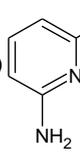
酸化染料中間体には *p*-フェニレンジアミン (pPDA; I) や *p*-トルエンジアミン (pTA; II)，*p*-アミノフェノール (pAP; VI) のようにパラ位にアミノ基を持つパラ体の芳香族炭化水素と，レゾルシン (X)，*m*-アミノフェノール (XIII) や *m*-フェニレンジアミン (XVI) などメタ位にアミノ基やヒドロキシ基を持つメタ体の芳香族炭化水素とに分けられる。前者はプレカーサー，後者はカップラーと呼ばれる。酸化染料中間体はプレカーサーのみでも酸化重合反応が生じることは既に知られており[42, 43]，カップラーを組み合わせることで幅広い色調や彩度色を調製することが可能となる。一般に青系の調色に用いられるプレカーサーには pPDA (I) および pTA (II)，赤系の調色には pAP (VI) の酸化染料中間体が使用されている。

表 4 に現在使用されている主な酸化染料中間体を示す。プレカーサーにはフェニレン基のパラ位にアミノ基やアミン化合物を持つ構造 (I~V)，フェノールのパラ位にアミノ基やアミン化合物を持つ構造 (VI, VII) やオルト位にアミノ基を持つ構造 (VIII, IX) の 3 分類があり，一般にパラ位あるいはオルト位のジアミンもしくはアミノフェノール芳香族炭化水素をベースとしたものである。

カップラーにはフェノール基のメタ位にヒドロキシ基を持つ構造 (X~XII) やメタ位にアミノ基やアミン化合物を持つ構造 (XIII~XV)，フェニレン基のメタ位にアミノ基を持つ構造 (XVI~XVIII) やナフタレン環にヒドロキシ基を持つ構造 (XIX, XX) の 4 分類がある。これらのカップラーそのものは容易に酸化反応しないが，強力な電子供与基であり求電子キノンイミンと反応することで染料を生成する[44]。実際にアミノ基あるいはヒドロキシ基を持ち，かつパラ位がブロックされていない芳香族化合物はキノンイミンと反応し，インド染料を生成する[44]。したがって，カップラー分子のアミノ基，ヒドロキシ基のパラ位に自由反応位が 2 つ以上ある場合，より多核の染料高分子を合成することが可能となる。また，染毛条件下ではアニリンや一価フェノールは一般的にプレカーサーの自己重合反応との競争反応に不十分なカップラーであることが知られており，メタ位に電子供与基を持つフェノールあるいはアニリン芳香族炭化水素が主要なカップラーである[44]。

酸化染料中間体の人体および環境への安全性に関する原料の規制は 1980 年代後半から西欧 (EU) で意欲的に取り込まれ，欧州化粧品工業連合会 (COLIPA) が提示したプレカーサーとカップラーはわずか 25 種類にとどまる。また近年，特定芳香族アミンの有害物質についての基準についての安全性に関する関心が高まり，EU では 2002 年 9 月，REACH (Resigstration, Evalution, Authorisation and Restriction of Chemicals) にて 22 種の特定芳香族アミンを規制するようになり，それまで使用して

Table.4 Types of the primary intermediate dye.

Precursor			
para-aniline		para-phenol	ortho-phenol/ aniline
(I) 	(II) 	(III) 	(VI) 
(IV) 	(V) 	(VII) 	(VIII) 
			(IX) 
Coupler			
RES	meta-phenol	meta-aniline	NAP
(X) 	(XIII) 	(XVI) 	(XIX) 
(XI) 	(XIV) 	(XVII) 	(XX) 
(XII) 	(XV) 	(XVIII) 	

(I) p-phenylenediamine, (II) p-toluenediamine, (III) 4-amino-3-chloroaniline, (IV) N-N'-phenyl-p-phenylenediamine, (V) N-N'-diaminophenyl-p-phenylenediamine, (VI) p-aminophenol, (VII) 4-methylaminophenol, (VIII) 2-aminophenol, (IX) o-phenylenediamine, (X) Resorcinol, (XI) Pyrogallol, (XII) 2-methylresorcinol, (XIII) m-aminophenol, (XIV) 6-methyl-3-aminophenol, (XV) 6-methyl-3-ethanolaminophenol, (XVI) m-phenylenediamine, (XVII) 2,4-diaminophenoxyethanol, (XVIII) 2,6-diaminopyridine, (XIX) 1-naphthol, (XX) 1,5-dihydroxynaphthalene

pAP (VI) の酸化より生じる類似の生成物や σ -アミノフェノール (VIII) や σ -フェニレンジアミンあるいは o -フェニレンジアミン (IX) による酸化によりそれぞれ 2-アミノフェノキサジノン, 2,3-ジアミノフェナジンを生成する o -ベンゾキノンジイミンの反応機構の詳細は K.Auwers らや O.Fischer らによる検討があるものの確立されていない[52-55].

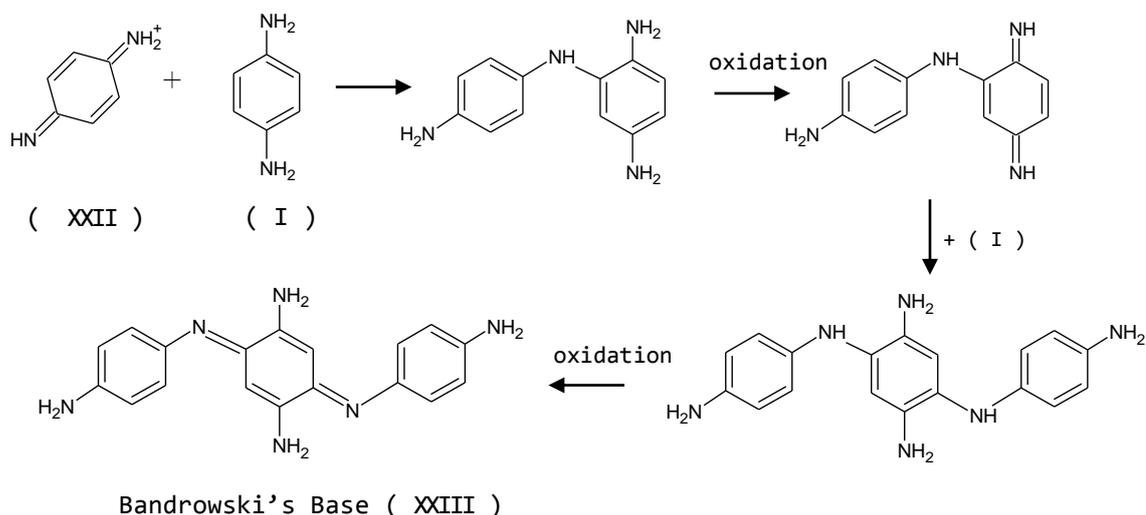


Fig.4 The mechanism of the oxidation of *p*-Phenylenediamine to form Bandrowski's Base.

pPDA (I) の酸化反応については E.Bandrowski[50]と H.Erdmann[56]によりはじめて研究され、弱アルカリ水溶液中でバンドロスキーベース (XXIII) が生成することが報告された。弱アルカリ水溶液中での pPDA (I) の酸化については A.Heiduschka[57]らや H.E.Cox[47], G.Sandberg[58]らにより薄層クロマトグラフィー (TLC) を用いた酸化生成物の分離分析がなされたが、彼らは pPDA (I) の反応特性はバンドロスキーベース (XXIII) より生じたアジン染料に起因するものと報告した。しかしその後、TLC 分析の他、NMR 分光、および紫外・可視、赤外分光分析により検討した M.Dolinsky ら[42]がバンドロスキーベース (XXIII) より生じるアジンを発見せず、NMR 分析より 4-アミノフェニル-2,5-ジアミノ-1,4-キノンジイミンがバンドロスキーベース (XXIII) であると考察した。また、彼らはバンドロスキーベース水溶液あるいはバンドロスキーベースアルコール水溶液 (1+1) を希薄したアルカリ性の過酸化水素水で処理すると TLC 特性に変化がなく、高濃度の過酸化物は無色の材料へと基質を分解することを実験的に確かめた。

2.1.1.2 pPDA (I) とカップラーとの重合反応

通常、pPDA の初期酸化反応は遅い反応であり、酸化反応により生成する *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI) 量はわずかであり、表 5 に示すようにプレカーサーの自己重合反応率はカップラーとの反応率と比較するときわめて緩やかな反応である[44].

しかしカップラーとの共存下においては、*p*-ベンゾキノンジイミン (XXI) はカップラー分子の反応

活性が高く、カップラー分子との反応が優先され、インド染料を生成する。ヒドロキシ基またはアミノ基とのパラ位に自由反応位を一つ有するカップラーは、プレカーサーと 1:1 で重合し、二量体生成物が生成する。また、ヒドロキシ基またはアミノ基のパラ位に二つの自由反応位を有するカップラーはプレカーサーと 1:1 で重合した後、さらに残る一つの自由反応位においてプレカーサーと 1:1 で重合することで多核の染料分子を生成する。以下に本論文で取り扱う主なカップラーとの反応特性について示す。

Table.5 Rate for the reaction of various couplers with *p*-benzoquinonediimine at 30 degrees and pH 9.5[44].

Coupler	Experimental Second Order k^*
<i>p</i> -phenylenediamine	3.5×10^4
<i>m</i> -Aminophenol	5.5×10^4
2,4-Diaminoanisole	6.0×10^4
Resorcinol	1.5×10^5
1-Naphthol	7.4×10^5

*: For $d[\text{dye}]/dt = k[\text{diamine}][\text{coupler}]$.

i) *m*-フェニレンジアミンの反応

pPDA (I) と *m*-フェニレンジアミン (XVI) との組み合わせでの酸化重合反応を図 5 に示す。この反応は *m*-ジアミンの中性分子の高電子密度位置への *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XXII) の求電子

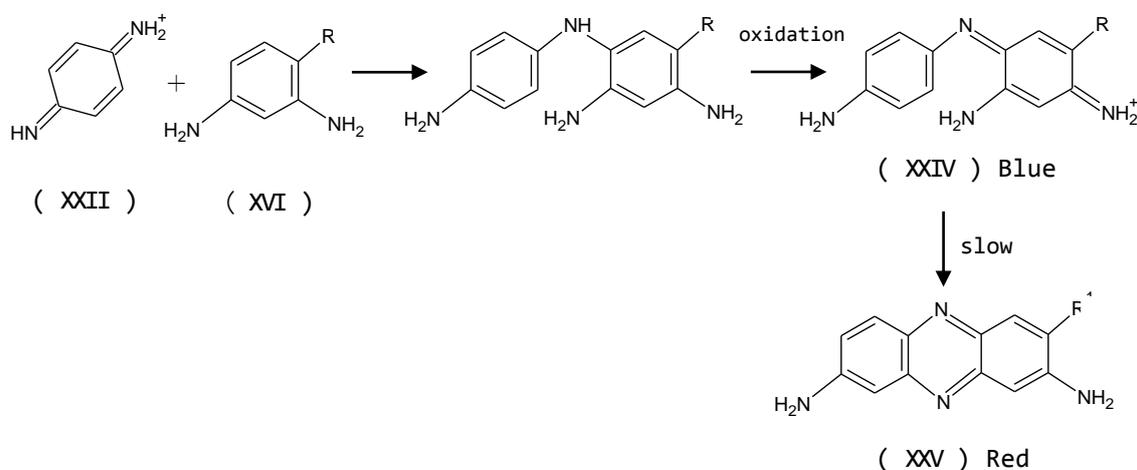


Fig.5 The mechanism of the oxidative coupling of pPDA with *m*-Phenylenediamines.

二環体染料を形成する段階 (XXVIII) で重合反応が停止し、三環体染料への酸化重合反応は生じない。この酸化重合反応により生成した二環体のインドアニリン染料は *m*-アミノフェノールよりも明るい色を形成する。

iii) レゾルシンとの反応

pPDA (I) とレゾルシン (X) との組み合わせによる酸化重合反応を図 8 に示す。この反応はレゾルシンのヒドロキシ基のパラ位への *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XXII) の求電子反応であり、2-ヒドロキシインドアニリン (XXXIX) を生成し、一次的に赤紫色を形成する。

2-ヒドロキシインドアニリン (XXXIX) は pPDA (I) との反応が速く、三環体染料である緑色染料 (XXX) を生成する。さらに pPDA やレゾルシン分子と酸化重合反応し、高分子化することで緑茶色の色素を生成する。

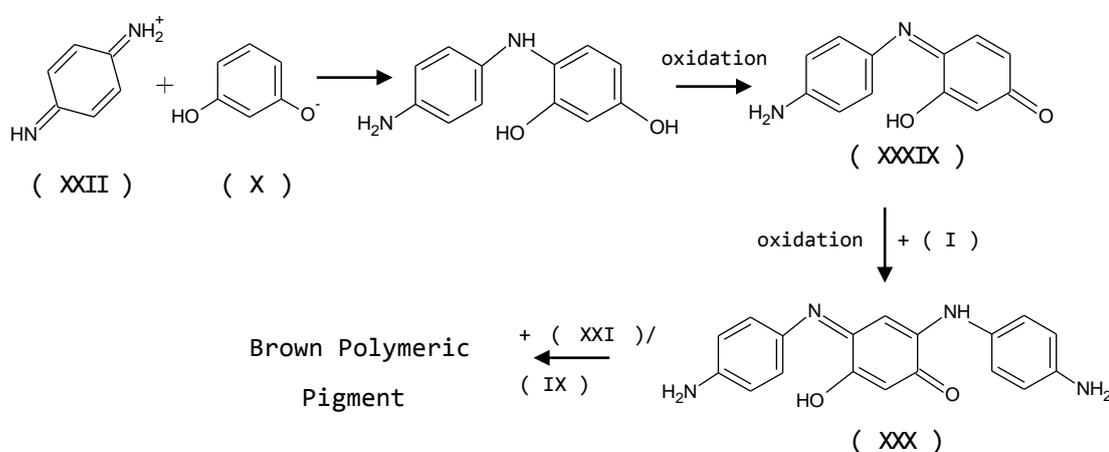


Fig.8 The mechanism of pigment formation by oxidative coupling of pPDA with resorcinol.

pPDA (I) とピロガロール (XI) との組み合わせによる酸化重合反応もレゾルシン (X) とのそれと同様の反応過程であり、二環体および三環体インドフェノール染料が形成される。

また、4-クロロレゾルシン (XXXI) との組み合わせによる酸化重合反応を図 9 に示すが、塩素 (Cl) 基がヒドロキシ基のパラ位にあるため、自由反応位が一つとなり pPDA (I) との反応では二環体染料を形成する段階で重合反応が停止する。

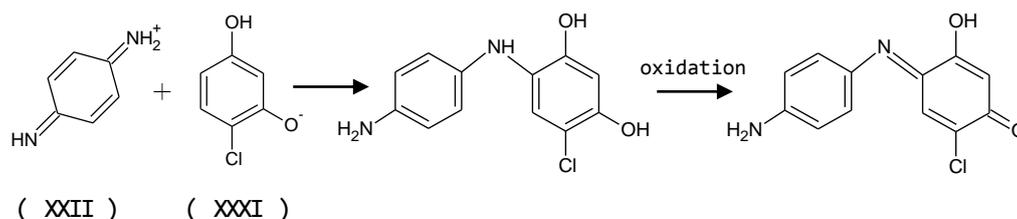


Fig.9 The mechanism of pigment formation by oxidative coupling of pPDA with 4-Chlororesorcinol.

2.1.2 pAP (VI) の反応特性

2.1.2.1 自己重合反応

i) pAP の自己重合反応

pAP (VI) の反応の第一段階は pAP (VI) の *p*-ベンゾキノンモノイミン (XXXII) への酸化である。他の反応種がない場合、*p*-モノイミン (XXXII) はゆっくりと加水分解を起こし、*p*-ベンゾキノン (XXXIII) となる (図 10)。 *p*-モノイミン (XXXII) は *p*-ジイミン (XXII) と同様に反応性が高く、カップラーが不在時、未酸化の pAP (VI) と反応し、茶色の色素を形成する。その反応を図 11 に示す。

p-ベンゾキノンモノイミン (XXXII) の共役酸 (XXXIV) による求電子反応により未酸化の pAP (VI) と反応し、XXXV を生成する。これが酸化されて、さらに pAP 分子 (VI) との反応により三環体生成物 (XXXVI) を生成する。

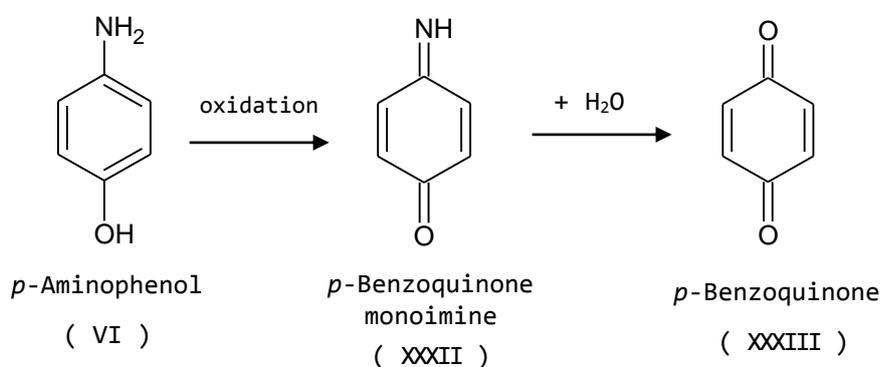


Fig.10 The first step in colour formation in oxidative dyeing, involving oxidation of the primary intermediate pAP to the corresponding imine.

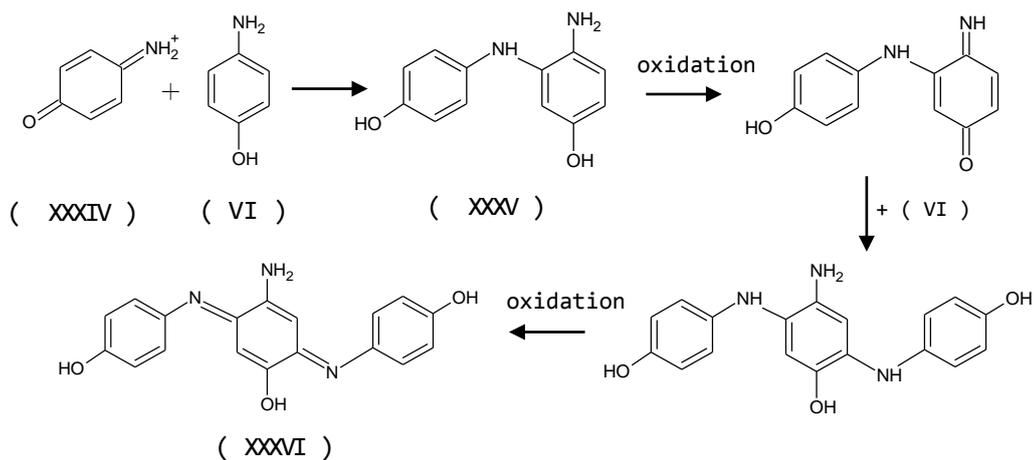


Fig.11 The mechanism of the oxidation of pAP.

ii) pAP/pPDA の重合反応

pAP (VI) と pPDA (I) はそれぞれ自己重合反応し、図 11 に示した三環体生成物 (XXXVI)、バン

ドロスキューベース (XXIII) を生成することからこれらの 2 つの染料中間体が存在する条件下にて酸化されると、両プレカーサーが掛け合わさった重合生成物を形成することとなる。J.F.Corbett ら [59] は等モルの pAP (VI) / pPDA (I) を pH10.0 で空気酸化させるとわずかに pAP (VI) の三環体生成物 (XXXVI) とバンドロスキューベース (XXIII) を含む沈殿が生じると述べている。さらにその元素分析の結果より、pAP (VI) が *p*-ベンゾキノンモノイミン (XXXII) への酸化し、その *p*-モノイミン (XXXII) がその相対反応度に依存して pAP (VI) あるいは pPDA (I) とが重合し、図 12 に示すように pAP (VI) の三環体生成物 (XXXVI) あるいは pAP (VI) と pPDA (I) との三環体生成物 (XXXVII) が生成すると報告した。

pAP (VI) と pPDA (I) では、pAP の酸化還元電位が高く、pAP の酸化反応は pPDA のそれよりはるかに速い。つまり、*p*-ベンゾキノンモノイミン (XXXII) の共役酸 (XXXIV) による求電子反応により未酸化の pAP (VI) および pPDA (I) 分子と酸化反応し、それぞれ XXXVI, XXXVII の三環体生成物を生成するが、pAP の酸化反応が pPDA のそれより速いことから pAP との反応が速い。

しかし、pAP 量に対して過剰量の pPDA が共存する場合、バンドロスキューベース (XXIII) を生成するように、自己重合反応は相対濃度に依存する。プレカーサー分子の酸化反応において、基本的に pAP (VI) との酸化反応率と pPDA (I) とのそれは同じ程度であるものの、pPDA > pAP の場合、XXXVII, バンドロスキューベース (XXIII) を生成する。pPDA < pAP では、pAP (VI) の自己重合反応染料 (XXXVI) を生成する。

これらのプレカーサーの酸化重合反応率は pPDA (I) と同様にカップラーとの酸化反応率と比較するときわめて緩やかな反応である。表 6 に *p*-ベンゾキノンモノイミン (XXXII) と種々のカップラーとの反応率 [44] を示したが、表から明らかなようにカップラーとの酸化反応率よりも pAP の自己重合反応率は 4~6 桁違いに遅い [44]。なお、同様の現象はさきほどの *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI) の自己重合反応の場合にも観察されている (表 5)。

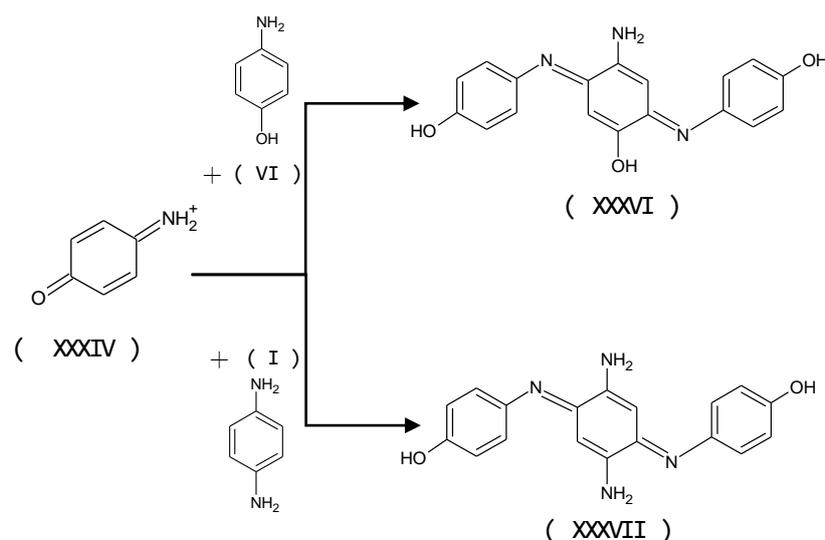


Fig.12 The mechanism of the oxidation of *p*-benzoquinonmonimine with pAP and pPDA.

Table.6 Rate for the reaction of various couplers with *p*-benzoquinone-monoimine at 30 degrees and various pH values[44].

Coupler	Experimental Second Order k*		
	pH 11	pH 10	pH 9
<i>p</i> -Aminophenol	4.8×10	3.2×10	3.2×10
<i>m</i> -Aminophenol	2.4×10 ⁴	1.6×10 ⁴	2.4×10 ³
2,4-Diaminoanisole	1.1×10 ⁴	1.1×10 ⁴	1.2×10 ⁴
Resorcinol	1.5×10 ⁶	5.7×10 ⁵	2.4×10 ⁵
4-Amino-2-hydroxyl-toluene	1.5×10 ⁵	8.0×10 ⁴	1.4×10 ⁴

*: For $d[\text{dye}]/dt=k[\text{diamine}][\text{coupler}]$.

2.1.2.2 pAP とカップラーとの重合反応

表 6 から明らかなように、カップラーとの共存下においては *p*-ベンゾキノノンモノイミン (XXXII) においてもカップラー分子との反応活性が高く、カップラー分子との反応によりインド染料を生成する。以下に本論文で取り扱う主なカップラーとの反応特性について示す。

i) *m*-フェニレンジアミンとの反応

pAP (VI) と *m*-フェニレンジアミン (XVI) との組み合わせにおける酸化重合反応を図 13 に示す。この反応は *m*-ジアミン (XVI) の中性分子の高電子密度位置への *p*-ベンゾキノノンモノイミン共役酸 (XXXIV) の求電子反応であり、ジアミノジフェニルアミノフェノールを生成するが、その生成物は酸化を受けやすく、2-アミノ-8-ヒドロキシインドアミン染料 (XXXVIII) を生成する。生成したアミノインドアミン染料は分子内環化反応を生じ、2-アミノ-8-ヒドロキシフェナジン (XXXXIX) となる。

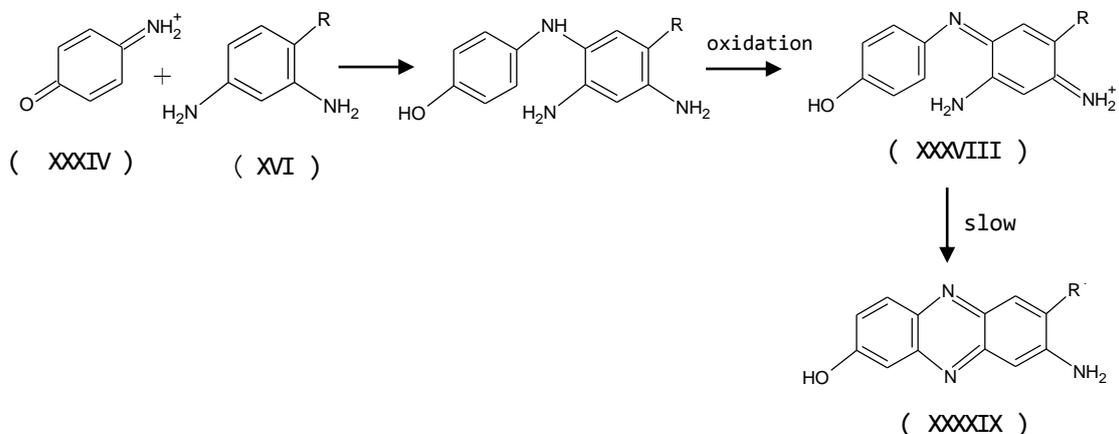


Fig.13 The mechanism of the oxidative coupling of pAP with *m*-Phenylenediamines.

iii) レゾルシンとの反応

pAP (VI) とレゾルシン (X) との組み合わせによる酸化重合反応を図 16 に示す. この反応はレゾルシンのヒドロキシ基のパラ位への *p*-ベンゾキノンモノイミン共役酸 (XXXIV) の求電子反応であり, ヒドロキシインドフェノール (XLIII) を生成する. ヒドロキシインドフェノール (XLIII) は pAP (VI) と反応し, 三環体染料 (XLIV) を生成する.

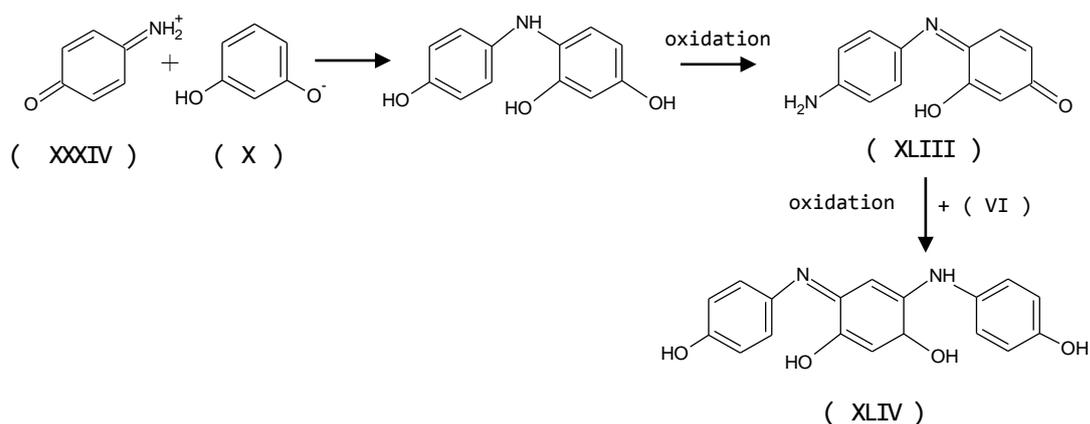


Fig.16 The mechanism of pigment formation by oxidative coupling of pAP with resorcinol.

2.1.3 pTA (II) (別名 ; 2,5-ジアミノトルエン (dAT)) の反応特性

pPDA (I) の使用を早くから禁止していたフランスやドイツでは dAT (II) が pPDA (I) の代替として使用され, 1960 年~1970 年代にかけてロレアルやウエラ, シュワルツコフ等のメーカーによる特許が出された[60-65].

dAT (II) の酸化反応の第一段階は 2.1.1 に示した pPDA (I) のジアミン型と同様であり, 図 17 に示すように dAT (II) の *p*-ベンゾキノンジイミン体 (XLV) への酸化である.

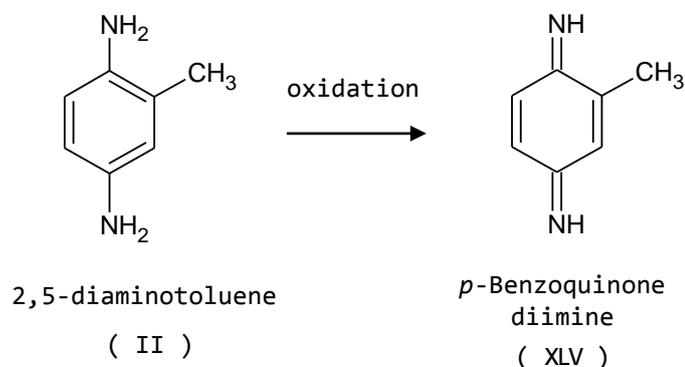


Fig.17 The first step in colour formation in oxidative dyeing, involving oxidation of the primary intermediate dAT to the corresponding imine.

イミン体の酸化反応率はカップラーとのそれと比べて高いため、図 18 に示すように *p*-ベンゾキノンジイミン (XLV) の共役酸 (XLVI) による求電子反応により未酸化の dAT (II) と反応し、トリアミノフェニルトルエンを生成する。さらに酸化が進み、dAT 分子 (II) との反応により多核生成物を形成する。A.Goux らが pH4.0~7.0 の範囲にてサイクリックボルタンメトリー-紫外可視分光を用いて分光電気化学分析よりバンドロスキーベース (XXIII) に類似する dAT の自己重合反応による三環体生成物を示した[66]が、dAT (II) の酸化反応についての組成物の同定等を詳細に取り扱った報告は少なく、明確ではない。

以下に本論文で取り扱う主なカップラーとの反応特性について示す。

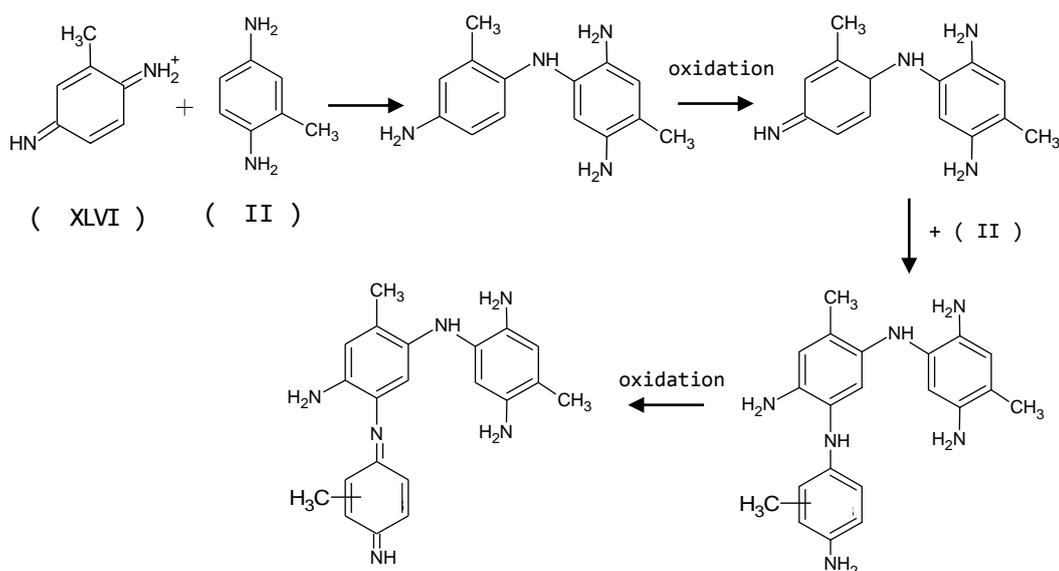


Fig.18 The mechanism of the oxidation of dAT.

i) *m*-フェニレンジアミンとの反応

dAT (II) と 2,4-ジアミノフェノキシエタノール (XVII) との組み合わせでの酸化重合反応を図 19 に示す。

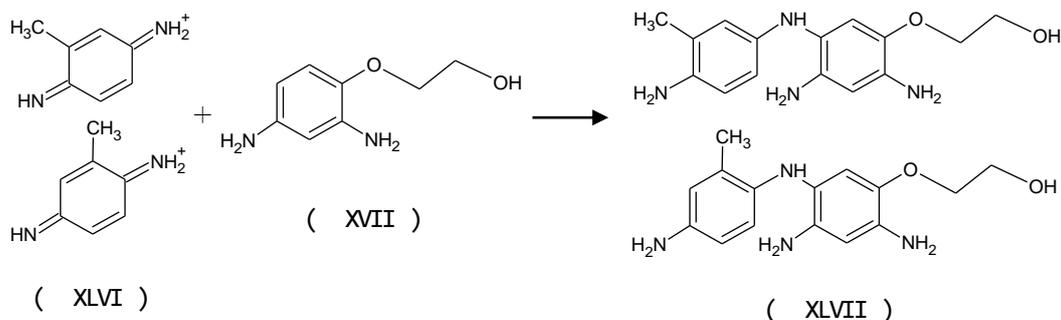


Fig.19 The mechanism of the oxidative coupling of dAT with 2,4-diaminophenoxyethanol.

この反応は *m*-ジアミノフェノール分子の高電子密度位置への *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XLVI) の求電子反応である。 *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XLVI) は 2 種類存在するため、酸化反応により生じる酸化生成物には 2 種の異性体 (XLVII) が形成する[67]がいずれも二環体染料を生成する。

ii) アミノフェノールとの反応

dAT (II) と *m*-アミノフェノール (XIII) との組み合わせによる酸化重合反応を図 20 に示す。この反応は *m*-アミノフェノールのヒドロキシ基のパラ位への *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XLVI) の求電子反応であり、ジフェニルアミンを形成する。ジフェニルアミンは酸化され、二環体染料のアミノインドアニリン (XLVIII) となる。さらに、dAT (II) と反応し、三環体染料 (XLXIX) を生成する。

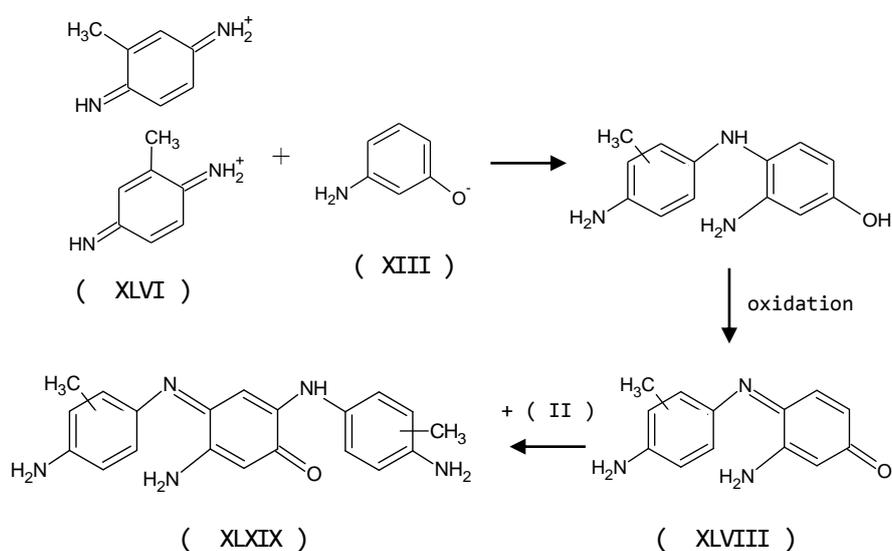


Fig.20 The mechanism of the oxidative coupling of dAT with *m*-Amino-phenol.

dAT (II) と 6-メチル-3-アミノフェノール (XIV, 別名 ; 5-アミノ- σ -クレゾール) との組み合わせによる酸化重合反応を図 21 に示す。この反応は 6-メチル-3-アミノフェノールのヒドロキシ基のパラ位への *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XLVI) の求電子反応であり、ジフェニルアミンを生成し、酸化されて二環体染料 (L) を生成する。2 種類の異性体を生成するが、dAT (II) 5AOC (XIV) との組み合わせでは二環体染料を形成するステップで重合反応が停止し、三環体染料への酸化重合反応は生じない。

iii) レゾルシンとの反応

dAT (II) とレゾルシン (X) との組み合わせによる酸化重合反応を図 22 に示す。この反応はレゾルシンのヒドロキシ基のパラ位への *p*-ベンゾキノンジイミン共役酸 (XLVI) の求電子反応であり、ヒドロキシインドフェノール (LI) を生成する。ヒドロキシインドフェノール (LI) は dAT (II) と反応し、三環体染料 (LII) を生成する。

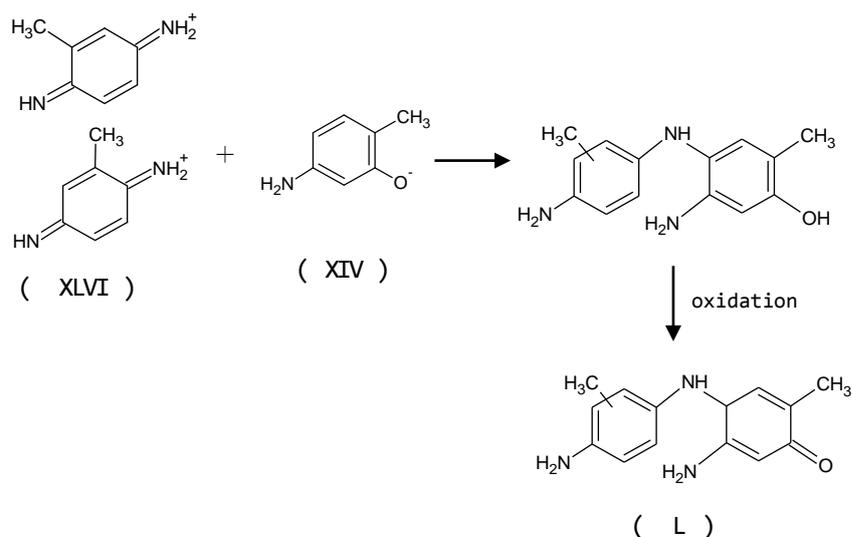


Fig.21 The mechanism of the oxidative coupling of dAT with 6-methyl-3-aminophenol.

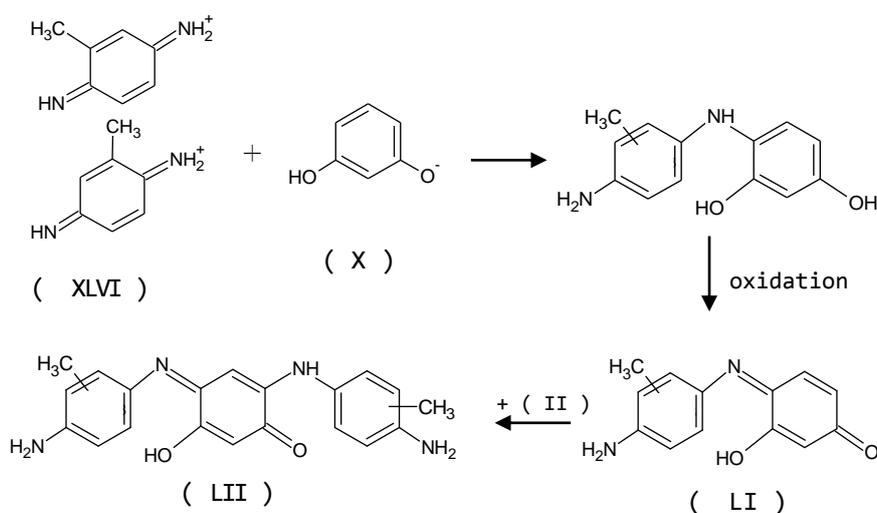


Fig.22 The mechanism of pigment formation by oxidative coupling of dAT with resorcinol.

2.2 溶液中での酸化重合反応

これまで述べてきたように、種々の酸化染料中間体の酸化重合反応については古くから研究されており、*p*-ベンゾキノンジイミン (XXI, XLV) および *p*-ベンゾキノノンモノイミン (XXXII) の酸化反応に関するものがほとんどである。Erdmann は弱いアルカリ溶液中でバンドロスキーベースが生成することを報告した[56]が、その後 Dolinsky ら[42]が pPDA のアルカリ溶液中に生成する酸化生成物について

て分析を行ったところ、バンドロスキーベースの成分を検出するには至らなかった。また、毛髪を pPDA (I) の 3%過酸化水素アルカリ水溶液で染毛し、染着染料をクロマトグラフィーで検出を試みた M.Altman からもバンドロスキーベースは形成しないと結論づけている[68]。彼らの分析には濾紙電気泳動や NMR 分光計、フェードメーター、クロマトグラフィーなどが用いられ構成成分の確認がされた。

他にも H.H.Tucker[69]や F.Brody[70], J.F.Corbett[71]等の研究者らにより pPDA (I) とカップラーとの酸化生成物に関する研究が勢力的に検討された。特に J.F.Corbett は水溶液中で酸化剤にフェリシアン化カリウムを用いて *p*-ジイミン (XXI) および *p*-モノイミン (XXXII) の反応特性について詳細に検討し、水溶液中での *p*-ジイミン (XXI) および *p*-モノイミン (XXXII) とカップラーとの反応では *p*-ジイミン (XXI) および *p*-モノイミン (XXXII) の加水分解、また *p*-ジイミン (XXI) の自己酸化重合反応は生じないことを述べており、溶液中での酸化重合反応は二環体染料のみが生成するとことを詳述している。また F.Brody からも pPDA (I) と等モルのカップラーとを酸化した場合、バンドロスキーベースは生成しないことを示した[70]。その後、1990 年代に入り Y.Feng らによって過酸化水素を用いた過酸化水素水溶液中でのインドアニリン染料生成速度機構について検討された[72]。彼らは pPDA (I) と 2,6-ジメチルフェノールとの酸化反応より得られたインドアニリン染料濃度を分光光度計測し、染料中間体濃度や過酸化水素濃度条件によって生成する染料濃度におよぼす影響について検討した。その結果、インドアニリン染料の生成速度は H₂O₂ 濃度が低い場合、時間とともに直線的に増大するのに対し、H₂O₂ 濃度が高い場合は時間とともに緩やかなカーブ曲線を描く (図 23) ことを見出し、過酸化水素は重合と分解に関与することを報告し、彼らもまたバンドロスキーベースが生成しないことを報告している。

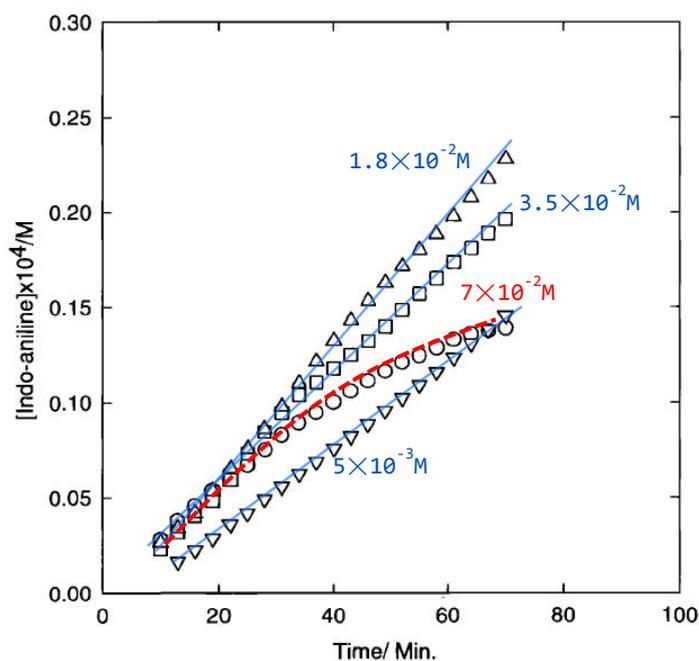


Fig.23 Plots of indo-aniline concentrations vs time[72]. Four plots shown in this figure represent indo-aniline concentration profiles obtained at different H₂O₂ concentrations.

2.3 重合反応機構におよぼす因子

2.3.1 空气中酸素による自動酸化

酸化染料染色機構には一般に過酸化水素が酸化剤として添加されるが、酸化剤が添加されない場合も周囲の空气中に存在する酸素によって酸化染料中間体の酸化は生じる。しかし、この自動酸化はきわめてゆっくりであり、容易に色をもたらす変化は生じない。

2.3.2 酸化反応におよぼす pH の影響

ジイミンおよびモノイミンとカップラーとの酸化重合反応については 1960 年代を中心に広く研究されてきた。各イミンの反応におよぼす pH の影響は以下の通りである。

i) *p*-ベンキノンジイミン

図 24 は *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI) と各カップラーとの組み合わせにおける酸化重合反応速度におよぼす pH の影響を示したものである。カップラーには *m*-アミノフェノール (XIII), *m*-フェニレンジアミン (XVI), 1-ナフトール (XIX), レゾルシン (X) との反応特性を示している。

カップリング反応から酸化生成速度におよぼす pH の影響は、律速カップリング反応に関する反応種のイオン性および pKa 値によるものである。

pH8.0~10.0 では *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI) が共役酸 (XXII) となるが、その pKa は 5.75 である。したがって、反応系における *p*-ベンゾキノンジイミンの割合は pH が 1.0 増加する毎に 10 倍減少することとなる。

カップラーに着目すると、*m*-ジアミン系の反応種は遊離塩基であり、pKa は約 5.0 である。したがって pH8.0~10.0 では基本的に *m*-ジアミンは反応種として存在し、*p*-ジイミン (XXI) と *m*-フェニレンジアミン (XVI) との染料生成速度は pH8.0~10.0 の間では pH が 1.0 増加する毎に 10 倍減少する。

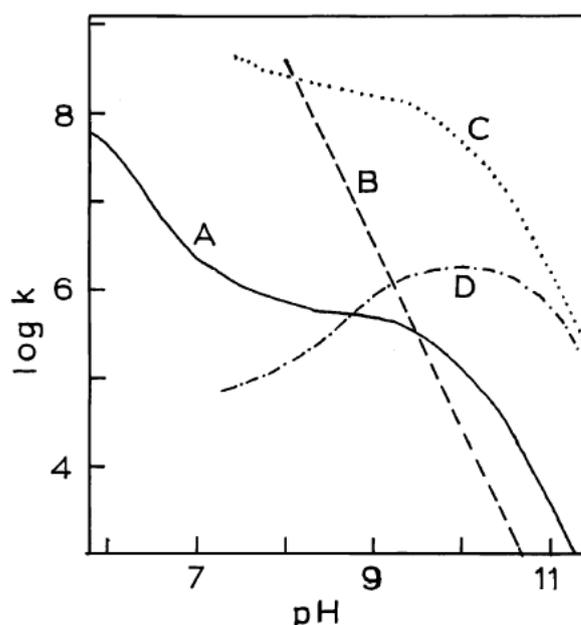


Fig.24 The effect of pH on the rate of coupling of *p*-benzoquinone-diimine with *m*-aminophenol(A), *m*-phenylenediamine(B), 1-naphthol(C) and resorcinol(D).

フェノール系の反応種は pH8.0 以上でフェノキシドイオンとして存在する。フェノールの pKa は約 10.0 であり、*m*-アミノフェノール (XIII) との反応系に存在するイオンの割合は pH8.0~10.0 の範囲では pH が 1.0 増加する度に 10 倍増加する。

レゾルシン (X) の場合、pKa は約 9.0 であり、pH9.0 以下では中性分子として存在する。pKa 以上ではフェノキシドイオンとなり、反応種として存在し、染料生成速度は約 pH10.0 で最大となる。

1-ナフトール (XIX) の場合、pKa が高く、pH8.0~10.0 では基本的に中性分子として存在する。

p-ベンゾキノンジイミン (XXI) と *m*-フェニレンジアミン (XVI)、*m*-アミノフェノール (XIII) およびレゾルシン (X) との染料生成速度は pH9.0 から 9.5 の pH 域で反応速度がほぼ等しくなる。pH の低い場合 (pH8.0) は *m*-フェニレンジアミン (XVI) との反応性が *m*-アミノフェノール (XIII) やレゾルシン (X) とのそれより高く、pH が高くなる (pH10.0) とレゾルシン (IX) との反応性が *m*-フェニレンジアミン (XVI) や *m*-アミノフェノール (XIII) とのそれよりも高くなる。

ii) *p*-ベンゾキノノンモノイミン

図 25 は *p*-ベンゾキノノンモノイミン (XXXII) と各カップラーとの組み合わせにおける酸化重合反応速度におよぼす pH の影響を示したものの[44]である。カップラーには、6-メチル-3-アミノフェノール (XIV, 別名 ; 5-アミノ- σ -クレゾール) および *m*-ジアミン系のカップラー (XVI~XVIII) との反応特性を示している。

プレカーサーの *p*-ベンゾキノノンモノイミン (XXXII) は pH8.0 以下では pKa により共役酸 (XXXIV) として存在する。*m*-ジアミン (XVI) との染料生成速度は pH8.0 以上では一定値を示し、pH の影響を受けない。それに対して共役酸 (XXXIV) として存在する pH8.0 以下では、プロトン付加が生じ *m*-ジアミン (XVI) との反応は pH が下がるにつれて増加する。

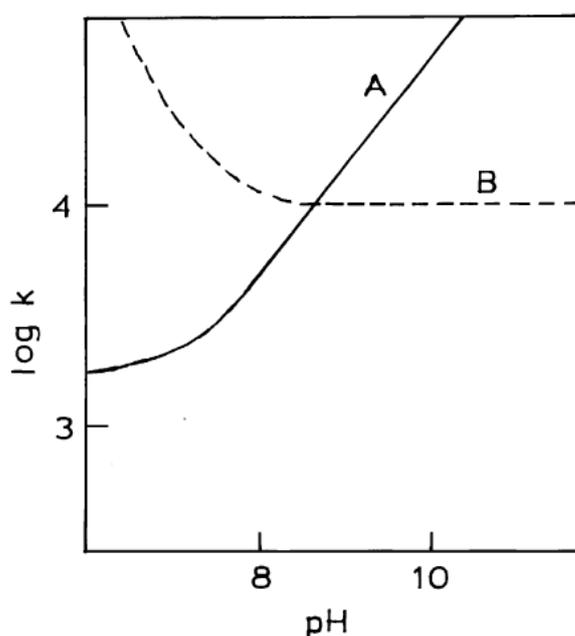


Fig. 25 The effect of pH on the rate of coupling of *p*-benzoquinone-monoimine with 6-methyl-3-aminophenol(A) and *m*-diamine(B).

また、*p*-ベンゾキノンモノイミン (XXXII) の中性型は *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI) のそれとは異なり、いずれの pH 域でも反応型であり、pH8.0 以上でフェノキシドイオンとして存在するフェノール系の反応種との染料生成速度は pH が 1.0 増加する度に 10 倍増加する。*m*-ジアミン系カップラー (XVI~XVIII) との反応は pH8.0 以上では pH に依存しない。

以上の酸化重合の酸化反応におよぼす pH の影響についてまとめると、プレカーサーはカップラーとの共存下で酸化されると、カップラーと優先的に酸化重合反応し、染料を生成するが、その反応率は酸化染料中間体の相対濃度や活性 pH 域等の反応特性に依存する。

各イミン体 (XXI, XXXII, XLV) はカップラーとの酸化反応が優先されるが、酸化還元電位の低いプレカーサーのイミン体が生成され、順次カップラーと反応する。そのイミン体の反応が終わった場合に、2 番目に酸化還元電位の低いプレカーサーのイミン体が生成し、残存するカップラーと反応する。酸化染料中間体の酸化還元電位は *p*-アミノフェノール (VI) が低く、*p*-フェニレンジアミン (I) はそれよりも高い[73]。

3. ケラチン繊維に対する酸化染料染色機構

3.1 ケラチン繊維の構造と機能

ケラチンとは高等脊椎動物の外皮や付属物を構成し、動物が環境から生体保護機能を果たすための髪、角、爪、羽根および皮膚等の組織に対して総称されている。太陽光からの各種放射線や大気中の各種ガスおよび微生物、それらを溶解、付着した雨や水蒸気などの外的刺激から繊維そのものを防護するプロテクト機能や温度調節機能を備えている[74]。その機能はケラチン繊維の複雑な階層構造と構成成分により発現されるものである。

以下ではケラチン繊維（羊毛および毛髪）の構造について述べる。

3.1.1 形態と構造

図 26 にメリノ羊毛繊維の階層構造[29]を示す。ケラチン繊維は円柱状をしており、繊維本体を構成する紡錘形のコレテックス (Cx) 細胞を扁平なクチクル (Cu) 細胞が取り巻く細胞の集合体である。これらの各細胞は細胞膜複合体 (CMC) と呼ばれる細胞成分で接合されている。CMC は繊維重量の 3%程度を占めるに過ぎないが、水や種々の物質の輸送経路となり、水分調節機能を担っている。メリノ羊毛繊維では Cu 細胞の取り巻き方がクリンプの外側 (オルソ-Cx) と内側 (パラ-Cx) で異なり、オルソ側で 1 枚から 2 枚、パラ側では 2 枚から 3 枚と皮質層がバイラテラル構造に重なっている。Cu 細胞は繊維軸に沿って根元から毛先まで互いに重畳している。これらの組織は主に硫黄原子を含むケラチンと呼ばれる繊維状タンパク質から構成されており、硫黄原子はシスチン残基中にジスルフィド (SS) 結合として存在し、タンパク分子間あるいは分子内に架橋を形成している。ペンテン、フェノール、尿酸、グリコーゲン、グルタミン酸、バリンやロイシン等の水溶性物質も少しながら存在している[38]。

毛髪の形態も図 25 と同様の階層構造をしており、その直径は人種により約 15~110 μm と様々である。白色人種の毛髪は繊細でウェーブがあるものが多く、横断面が丸いのに対し、アフリカ人種の毛髪は直径が大きく、横断面が若干楕円形である。またモンゴル人種の毛髪は直径が太いが、横断面が扁平なものから波状のもの、丸いものと様々である[75, 76]。毛髪組織も羊毛組織と同様に繊維本体を構成す

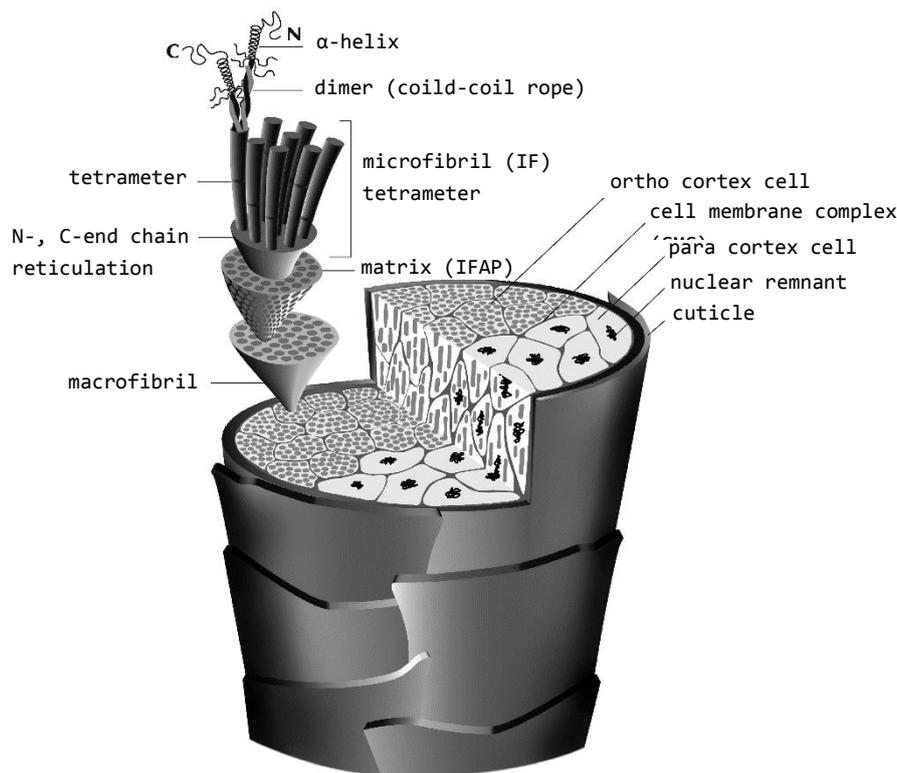


Fig.26 The hierarchical structure in Merino wool[29].

る紡錘形の Cx 細胞を扁平な Cu 細胞が取り巻く細胞の集合体で、各細胞は CMC で接合されている。

Cu 細胞は 6~10 層の細胞が重なっており [77, 78], 長さ方向では繊維軸に対して約 5° 傾斜し、平均 5 μm 離れて不規則に表面に一連の Cu 細胞が露出している。さらに繊維中心部分に多数の不連続の空孔の毛髓 (メデュラ) が繊維軸 (長さ) 方向にみられる場合もあり、主に 4 つの異なる組織から構成される [79, 80]。空隙のあるメデュラは非晶性でシスチン含有量は少ないが、イソペプチド架橋によって安定であり [80], 繊維重量を軽く、曲げ強度を強くする役割を果たしている [81]。

3.1.2 クチクル (Cu) 細胞

Cu 細胞は最も外側に位置しており、水分調整機能を担うと同時に繊維の物性を保つ保護機能としての役割を果たしている。また、Cu は摩擦や洗濯等の機械力、ヘアケア処理における薬品等による化学ダメージ等によって容易に剥離や脱離する。羊毛および毛髪のいずれも 1 枚の Cu 細胞は図 27 に示すように、エンドクチクル (End-Cu) とエキソクチクル (Exo-Cu) の 2 つの細胞を袋状に覆う膜状 (Layer) 層から成り [82], それぞれの細胞は CMC により接合されている。Exo-Cu はシスチン含有量の高い Exo-A 層とシスチン含有量の低い Exo-B 層の性質の異なる 2 層のケラチン質が張り合わされた構造 (図 27) をしており、Cu の力学特性に大きく関わっている。羊毛などの獣毛は汚れにくいという天然の機能を備えているが、シスチン含有量の高い A 層が繊維の撥水性に寄与し、この A 層膜が Cu 表面を覆っていることに起因する。シスチン含有量の低い非ケラチン質の End-Cu はリシンやアルギニンの塩基性のアミノ酸やアスパラギン酸やグルタミン酸の二塩基酸アミノ酸を相対的に多く含んでお

り, Exo-Cu と比べると水に対する膨潤率が大きい特性が挙げられる. シスチン含有量の高い Exo-Cu は硬いのに対して End-Cu はやわらかく力学的に弱い特性である. 図 28 に示す毛髪の Cu 細胞横断面の TEM 写真からも Exo-Cu, End-Cu の 2 つの細胞と隣接する Cu との間に CMC が観察され, Cu 細胞が層状に重なっている様子がわかる.

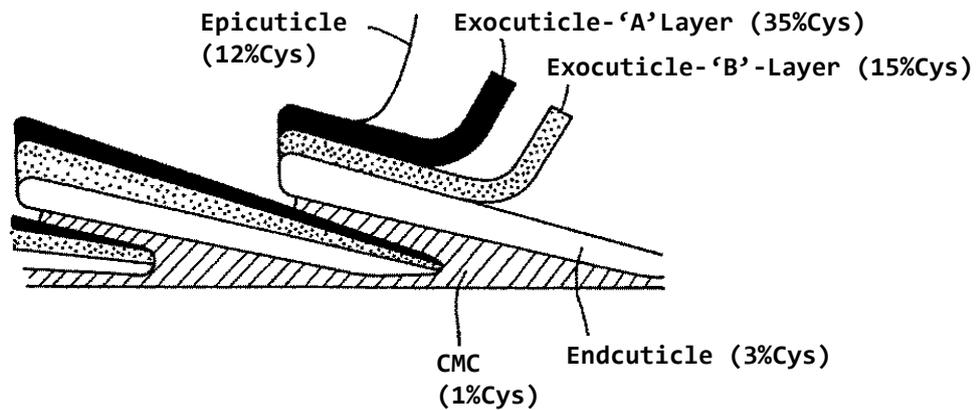


Fig.27 The schematic diagram of a wool cuticle[83].

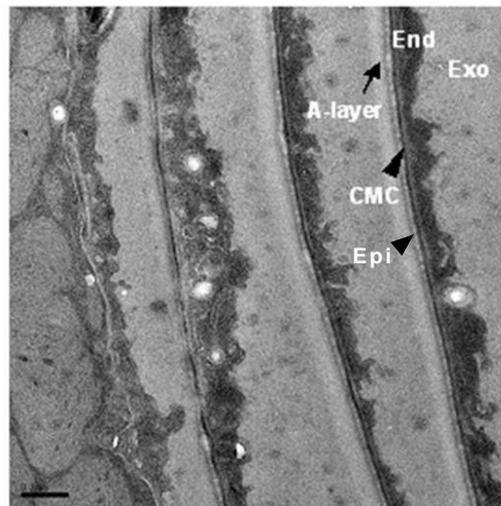


Fig.28 TEM of the cross section of cuticle cell in human hair[84].

3.1.3 コルテックス (Cx) 細胞

ケラチンで充填された細胞である Cx 細胞は, 繊維総重量の約 90%を占め, ケラチン繊維の主要部分を構成している. 羊毛では長さ 50~100 μm , 直径 3~6 μm の紡錘状の細胞が CMC を介して接合し, 繊維本体を形成している. 性質の異なる 2 つのオルソ-Cx とパラ-Cx がバイラテラル構造をしており, この構造が羊毛の捲縮に関係していることはよく知られている. このバイラテラル構造による捲縮の

度合いは品種によって異なり，メリノ羊毛の場合でも捲縮度の低い繊維には境界領域にメゾコレックスと呼ばれる中間の微細構造を有する Cx が存在し，明瞭なバイラテラル構造が認められないものもある．一般に，オルソ-Cx はパラ-Cx よりも塩基性染料や酸性染料との反応性が高いことが知られている[85, 86].

個々の Cx 細胞はマクロフィブリルの集合体から成り，それは直径 0.05~0.2 μm と Cx 細胞の直径の約 1/20 の大きさである．マクロフィブリルはマイクロフィブリルとマトリックスが海島構造を形成し，マトリックスがマイクロフィブリルを包埋する構造をとっている．さらに，マイクロフィブリルは螺旋 (α ヘリックス) 構造をした 2 本の分子が互いに巻いてロープを形成した 2 量体のロープによる 4 量体の分子集合体が円筒状に 8 単位 (32 本) 集合し構成されたものである[87, 88].

Table.7 The components of wool and hair fiber[81].

Components	Structure		Size		Total weight %	
	Wool	Hair	Wool	Hair	Wool	Hair
Cuticle	imbricate (1~2 layer)	imbricate (6~10 layer)	20×30× 0.5 μm (thickness)	45×60× 0.5 μm (thickness)	10	15
	contained keratin substance		10~40nm		1.5	1.5
	Keratin substance		0.3 μm		6.4	9.5
	non-keratin substance		0.2 μm		3.6	5.5
Cortex	Spindle-shape		Length: 95 μm Width: 5.5 μm	100 μm 3 μm	86.5	78.5
CMC	non-keratin substance		25~28nm		3.3	3.5
Medulla	Porous non-keratin substance Sponge keratin		Non-contiguous holes		—	3

3.1.4 細胞膜複合体 (CMC)

CMC は δ 層と呼ばれるセメント質を細胞膜が両側からはさむ形となっており， δ 層と細胞膜の間には水が入る隙間が存在する．セメント質は非ケラチン質でタンパク質，多糖，セラミドから成り，繊維がもともと持つ自然含水量と関係し，毛髪では透明感，艶，輝度に影響を与える[89]. CMC はケラチン繊維を構成する各細胞間をつなぐ接着剤として重要な構成成分であり，水や種々の物質が拡散する輸送経路を担っている[75, 90, 91]. また，蟻酸等の有機酸に浸漬すると容易に抽出される．

3.1.5 ジスルフィド架橋構造

ケラチン繊維が保有するジスルフィド (SS) 結合は外力によりタンパク分子鎖が歪みを受けた場合にタンパク分子鎖の切断前に分子鎖にかかる応力集中を緩和するように、SS 結合が切断し、新たな位置で再結合する機能を有している。この力学的変形にともなう生じる化学過程は SS/SH 交換反応として知られている[92-94]。SS 結合は求電子試薬や求核試薬と容易に 2 分子置換反応により開裂する、あるいは、熱や光等によりラジカル的に開裂するが、いずれの場合も酸化還元反応であり、繊維自体に酸化還元機能を備えており、繊維の力学特性、化学特性に影響を与えている。

中村らは塩基性染料であるメチレンブルーで羊毛繊維を長時間染色すると、染浴中の染料が還元されてロイコ体になることを見出し、この反応は蟻酸、酢酸抽出処理した羊毛繊維では阻害される現象を見出した。蟻酸処理は CMC の構成成分を抽出することは知られているが、蟻酸処理によって抽出された成分を分析し、抽出された Fe や Cu イオンが還元剤による染料の還元退色の触媒となることを明らかにし、細胞膜接合域に酸化還元反応を媒介とする電子伝達機構 (図 29) を提案した[95]。

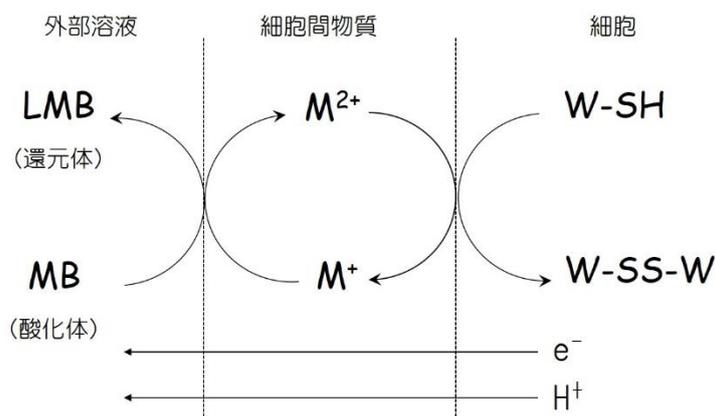


Fig.29 Catalytic metal conjugated redox system through CMC. ‘M⁺’, ‘M²⁺’ mean catalytic metal ions, ‘W-SH’ means thiol, and ‘W-SS-W’ means disulfide[95].

古賀らは安定したロイコ体染料 (ロイコナフタザリン) を用いて羊毛繊維を染色すると、染料はロイコ体を呈しているにもかかわらず、羊毛繊維は染料の酸化体の色を呈することを見出した。さらに、蟻酸処理羊毛繊維では酸化体の色への呈色反応が見られないことも見出し、中村らが提案した電子伝達機構を支持している[96]。

ケラチン繊維内の SS 結合は電子伝達機構を媒介として繊維に接触した有害物質を繊維表面で酸化あるいは還元することによって防護機能を発揮しているものと考えられている。

3.2 酸化染料染色機構モデル

酸化染料による染色は 1883 年 P.Monnet による特許[8]に発表された方法と基本的に変わっておら

ず、無色のプレカーサーと無色のカップラーとがアルカリ条件下で過酸化水素（過酸化物）により毛髪内で酸化重合することにより発色する機構である。ケラチン繊維への染着機構に関する報告は 1885 年 K.C.Brown による報告以後、2000 年代に繊維表面重合機構が報告されるまで詳細に検討された報告はほとんどなく繊維内部重合機構が広く受け入れられてきた。以下に各機構について述べる。

3.2.1 繊維内部重合説

K.C.Brown によりケラチン繊維（羊毛および毛髪）に対する酸化染料染色機構について実際の染毛で使用される酸化剤として過酸化水素を用いた検討がなされ、1985 年にはじめて報告された[97]。示された機構は（1）未反応の染料中間体が繊維内部に拡散し、その後重合反応する、（2）染液中で形成したインド染料が繊維内部に拡散する、あるいは（3）染料中間体が染液中にて重合し、それら（ロイコ染料）が繊維内部に拡散、さらに酸化反応によって染料（インド染料）となるスキームであり、彼らは過酸化水素濃度の増大とともに染料生成および染料分解反応率が增大すると予測し、それは基質繊維表面あるいは基質繊維内部で過酸化水素の分解に関連する反応あるいは、イミン体の形成の律速段階における変化によって機構の変化を生じさせると推察した。さらに、染料吸着量は染料中間体濃度の因子が主に寄与し、染料拡散およびその反応率が大きく寄与することを報告している。その後 1990 年代以降酸化染料を用いたケラチン繊維への染着に関する研究報告はなく、Brown らの知見による染着機構、主に（1）の染着機構が広く受け入れられてきた。そのモデルを図 30 に示す。

まず、酸化染料中間体、アルカリ剤および過酸化水素水とを混合した混合物を毛髪に塗布する（Step-I）と、毛髪内部に未反応の酸化染料中間体および過酸化物が拡散し（Step-II）、毛髪内部にて過酸化物が分解され、酸素分子および活性なラジカル種（ジイミンやモノイミン）を生成し、それらによる酸化重合反応が毛髪内部で生じ、高分子量の着色物質を形成する（Step-III）。1960 年から 1970 年代を中心に研究された溶液中での酸化重合反応がそのまま毛髪繊維内においても同様に生じているとする染色機構である。

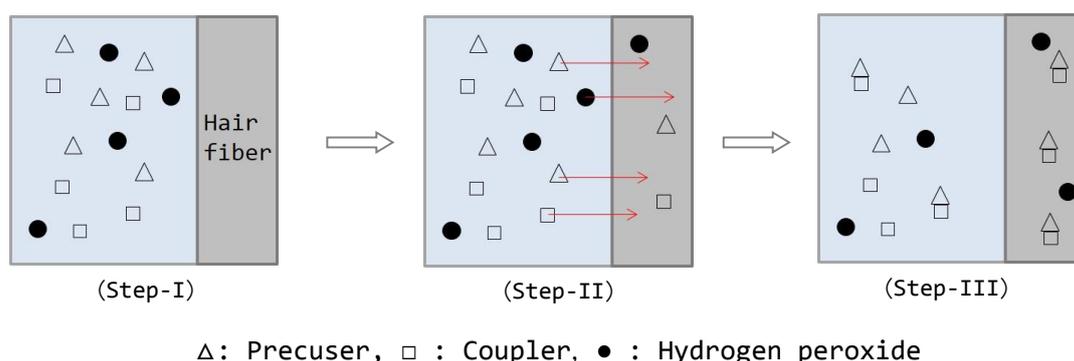


Fig.30 Model of dye formation in the hair for the oxidative dyeing system with hydrogen peroxide.

3.2.2 繊維表面重合説

2000 年以後、吉勝らにより酸化重合反応は繊維表面固／染液界面で進行するとした新たな反応機構

が示された[98-101]. 彼らはケラチン繊維表面の CMC 域に存在する金属イオンを触媒とした一連の酸化反応により酸化重合した染料が通常の染色と同様に浸透, 拡散, 吸着するとして繊維表面重合・染色機構を報告している[98-101]. その反応機構について図 31 に模式図を, 図 32 に pPDA (I) と 6-メチル-3-アミノフェノール (XIII) との酸化重合反応スキームを示した.

反応の第 1 段階では過酸化水素 (H_2O_2) が繊維表面層の CMC 域に存在する微量金属を触媒として反応し, ヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) を生成する (Step-I). その後, ヒドロキシラジカル ($\cdot OH$) はプレカーサーを酸化し, プレカーサーが活性中間体 (イミン体) となる (Step-II). そしてイミン体はカップラーとの反応によりロイコインド染料を生成する (Step-III). さらに生成したロイコインド染料が酸化体として繊維内部へ浸透, 拡散, 吸着する (Step-IV).

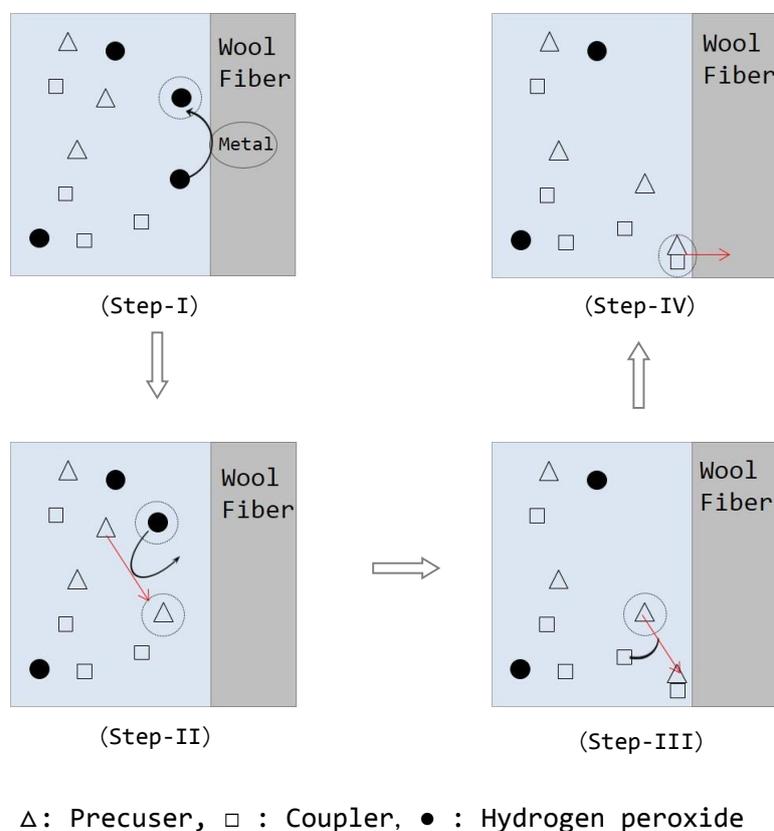


Fig. 31 Model of dye formation in the wool fiber for the oxidative dyeing system with hydrogen peroxide.

3.3 染色過程

染浴に溶解している染料分子が繊維に収着する過程を染色過程と言い, 少なくとも 4 段階を経て進行する[102]. 染色過程の模式図[103]を図 33 に示す.

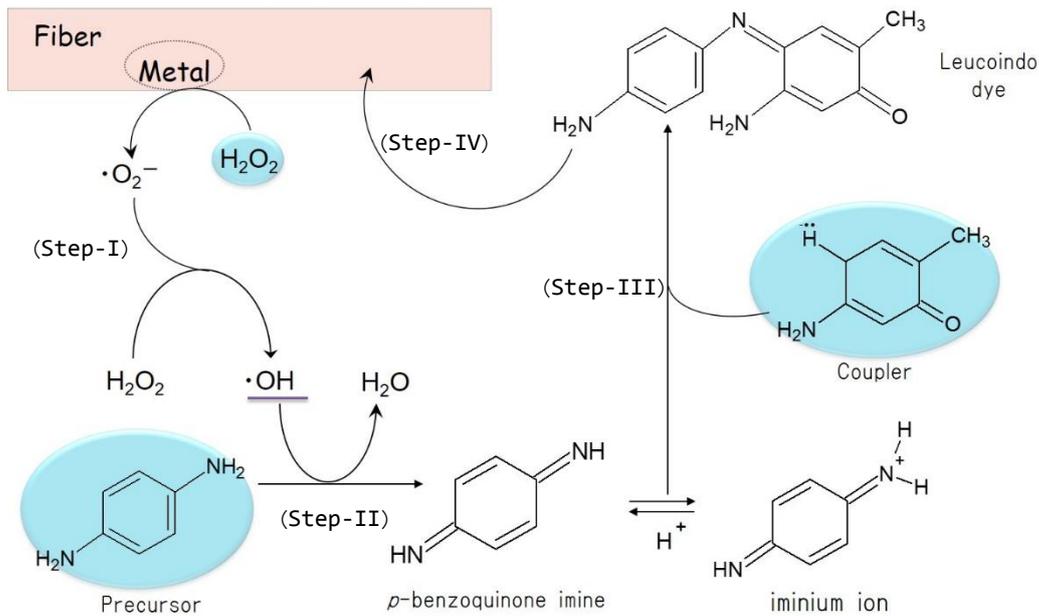


Fig.32 Mechanistic scheme of dinuclear indopehol dye formation in the wool fiber for the oxidative dyeing system with hydrogen peroxide[98].

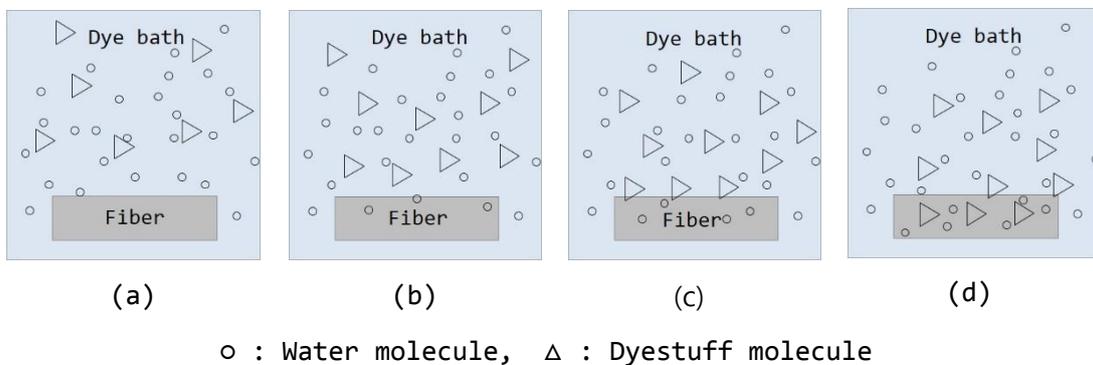


Fig.33 scheme of dyeing

まず、染料分子が染浴の流れにより繊維表面近傍に運ばれる (a)。次に、繊維 (固相) と水 (液相) との接触する境界面 (境界層) 中へ染料分子が拡散し、染料分子が繊維表面に到達する (b)。この染料分子は溶液層と境界層との間の染料濃度勾配に依存して繊維表面に運ばれる。

その後、染料分子が繊維表面に吸着する (c) が、固体表面への吸着速度は通常、きわめて速く、系全体の自由エネルギーが減少するように働く。このとき、溶媒分子、共存する分子と染料分子との親和性が繊維表面への吸着過程に影響する。そして、吸着した染料分子が繊維内部へ拡散する (d)。この過程はきわめて遅く、染着速度は染料分子の繊維中への拡散に支配される (律速段階)。染色過程で希薄

な溶液層から濃く染着している繊維に染料分子が移動することは、染料分子が溶液中に留まるよりも繊維の中に移動することで系全体の自由エネルギーが低下するためである。

3.3.1 繊維／染浴界面の性状

繊維（固相）と水（液相）との接触する境界面（固／液界面）には界面電気二重層が形成される（図 34）。固／液界面に存在する水分子は固体表面に吸着し、疎水性水和した分子層を形成する。この分子層に接する水分子および水分子間に働く分子間力により分子運動の自由度が低下した溶液層（拡散の境界層）が形成され、固／液界面での溶液はほぼ流れの静止した溶液層として捉えられている。したがって、存在する分子の自由度がきわめて低く、実用染色ではこの自由度を緩和するべく染色助剤や染色機の最適化などでコントロールされている。

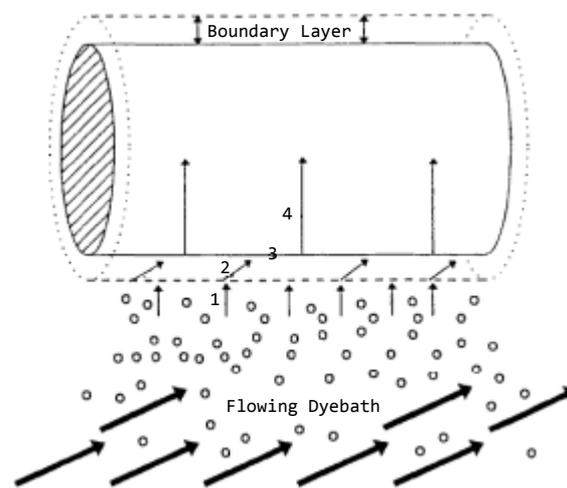


Fig.34 Four fundamental steps in dyeing[104, 105].

3.3.2 染色速度曲線

染色現象とは染料が吸着する現象であり、一般に吸着量は温度や圧力等で変化することから一定温度、一定圧力下での吸着等温曲線（図 35）が調べられる。なお、吸着量は平衡状態における値である。

気体が固体に吸着する吸着等温曲線（図 35）については最も古くから調べられており、一般的な吸着等温曲線は圧力（濃度）が低いところで吸着量は急激に増加（図 35 (a)）し、圧力が増加していく途中に中だるみがあり（図 35 (b)）、最後に吸着量が大きく増大する（図 35 (c)）曲線を描く。

染色においても一定温度で染浴中の染料濃度を変化させた場合に吸着量の変化を測定し、染料濃度と吸着量との関係を示す吸着等温曲線を求めることが可能である（図 36）。繊維には多くの種類があり、染料にも多くの種類があるが、得られる吸着等温曲線には繊維内部（非晶領域）の隙間（自由体積）に浸透し、不特定座席に吸着するヘンリー（H）型と、繊維内部（非晶領域）の特定の座席に吸着するラングミュア（L）型とがあり、いずれも非晶領域の体積分率や繊維と染料との間の分配係数によって染着量は依存することとなる。H 型としてはポリエステル、アセテートの分散染料による染色が、

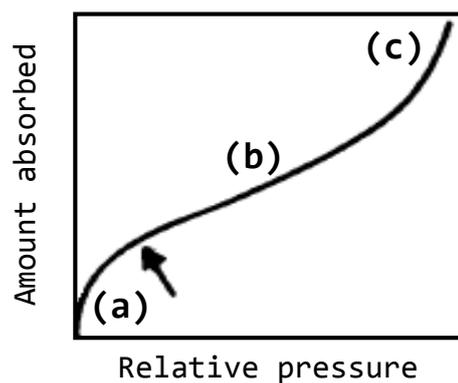


Fig.35 The normal isotherm form obtained with a non-porous or macroporous adsorbent[106]. This isotherm represents unrestricted monolayer-multilayer adsorption.

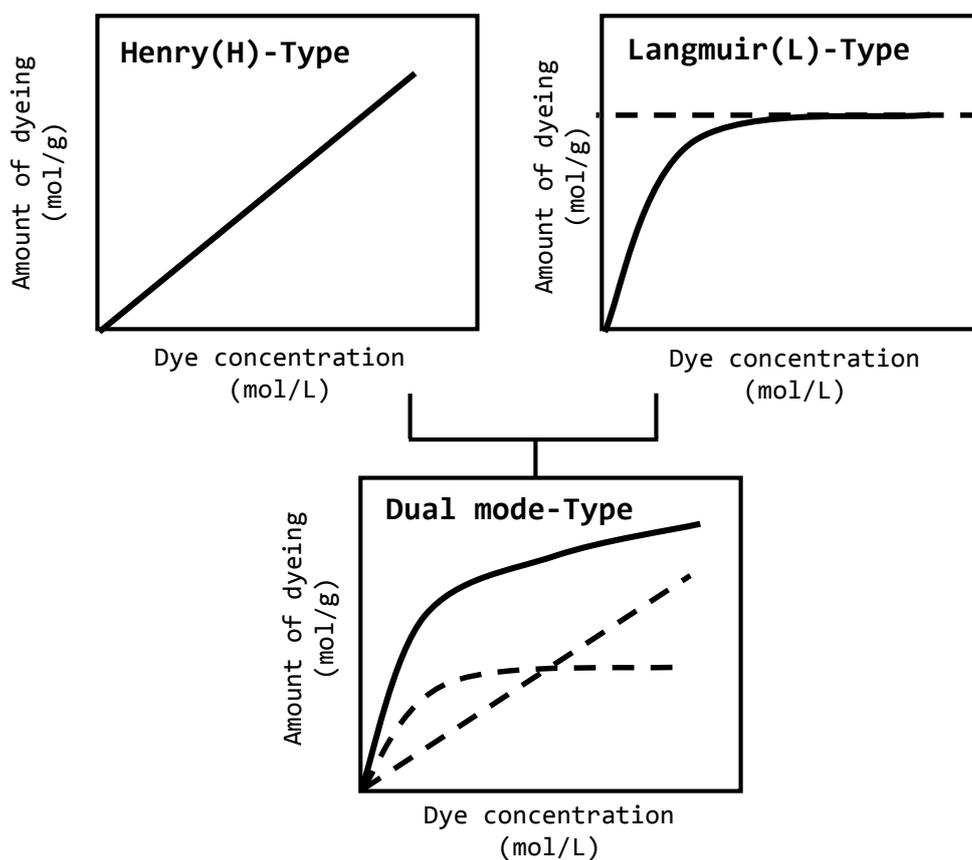


Fig.36 The isotherm forms obtained with dyeing fabrics[103].

L型として羊毛, 絹, ナイロン (イオン性繊維) の酸性染料 (イオン性染料) による染色が代表例として挙げられる. また, H型とL型の特性を併せ持つ二元収着型吸着等温曲線は実験的に得られた曲線で, 羊毛, 絹, ナイロン (イオン性繊維) の酸性染料 (イオン性染料) による染色で多く見ることがで

き、実際の染色においては染着座席のある場合も染料は不特定座席に吸着すると考えられている。これらの吸着等温曲線は繊維中に染料がどのような染着状態であるかを推定することが可能となる。

羊毛や毛髪のケラチン繊維は、日常の機械的、化学的処理を受けて損傷する。また、損傷を受けた繊維は未損傷繊維に比べ容易に、より濃く染色されることはよく知られているが、通常、このような現象は染着量と時間曲線（染色速度曲線）により議論される。

染色速度曲線は染着量 ($[D]_t$, K/S) と染色時間 (t) との関係で表されるが、この曲線には様々な要因が含まれており、染料の繊維内の拡散速度を直接表しているわけではない。そのため、染料の拡散速度の指標となる拡散係数（染色中一定と見なす）は、Fick の第 1 法則を連続の式に入れて求めた拡散量と時間変化を表す Fick の第 2 法則を無限長の円筒繊維であるとして上述した適当な条件下で解くことによって得られた相対染着量と時間との関係式を、実際に求められた染着速度曲線に当てはめることによって求められる。

4. 本研究の目的

染毛剤に応用されている酸化染料染色はケラチン繊維表面の CMC 域に存在する金属イオンを触媒とした一連の酸化反応により酸化重合した染料が通常の染色と同様に繊維に浸透、拡散、吸着する（：繊維表面重合・染着機構）。吉勝らにより“繊維表面で酸化染料が重合する”重合機構は明らかとされた [98-101]が、その表面での詳細な反応については不明である。本研究は繊維表面重合・染着機構を基として研究を進めることとした。染毛剤には反応成分の他に安定剤等の必須成分に加えて種々の添加成分が配合されている。すなわち、繊維固/染液界面において反応成分のみが単純に酸化重合し、その重合した染料が繊維に染着するという重合反応の因子のみで捉えられるほど単純な反応ではないことが予想される。そこで、その繊維表面での反応についてより詳細な反応機構について明らかにすることを目的の一つとして検討を進めた。また、染毛剤に含まれている酸化染料中間体以外の薬剤の作用や役割を明らかにすることをもう一つの目的とした。これらの事象を明らかにするために用いた手法として、表面で反応した結果は繊維内部に収着した染料濃度に反映しているとの考えから染色速度曲線を求め、染着量および曲線形状等から繊維表面での反応を推測する間接的手法を採用し、一連の研究を進めた。

5. 本論文の概要

本論文は序章および第 1 章、第 2 章、第 3 章、結章の 5 章から構成される。酸化染料染色系（酸化染料中間体/アルカリ/過酸化水素）における反応機構は生成反応と分解反応が同時に進行する大変複雑な反応系である。本染色系で繊維に染着する酸化染料はこの 2 つの反応の寄与度により決定されるが、分解に関する知見には過酸化水素/アルカリ反応による漂白に関する知見があるにとどまり、酸化染料染色過程での分解反応に関する詳細な実験事実は未だ明らかにされていない。

序章ではまず、染毛に関して染毛の歴史および毛髪の地色を支配するメラニン、染毛剤の種類についての概要を述べた。染毛剤の中でも広く利用されているのが永久染毛剤（酸化染料）であるが、酸化染料の重合反応特性について本論文で主に取り扱うプレカーサー（pPDA (I), dAT (II), pAP (VI)）と主なカップラーとの反応特性を示した。なお、これらの反応特性は溶液中あるいは酸化反応によって生成する生成物を NMR 分光計やクロマトグラフィー等を用いて成分分析することで構成成分の検

出が検討されたものであり、実際に毛髪や繊維を染色した場合に繊維に染着している生成物の成分分析や染色挙動が検討されたのは近年になってからのことである。酸化染料の重合反応機構におよぼす因子として pH の影響が挙げられるが、1960 年代に J.F. Corbett を中心として勢力的に研究されてきた。本論文で取り扱うプレカーサーの酸化反応により生じるイミン体は *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI, XLV) と *p*-ベンゾキノノンモノイミン (XXXII) である。特にこの 2 種類のイミン体の反応における pH の影響について示した。また、本論文ではケラチン繊維に対する染色挙動を検討することからケラチン繊維の形態と構造、機能の概要を示し、それらの繊維に対してこれまで考えられてきた酸化染料染色機構のモデルについて示した。

本論文では永久染毛剤に応用されている酸化染料染色が繊維表面での固/液界面で酸化重合反応が進行するとして繊維表面重合・染着機構に基づき、繊維表面での染毛剤成分をも含めた反応系における繊維表面での詳細な反応挙動についての知見を得ることを目的として、染毛剤のモデル溶液を用いて第 1 章から第 3 章の通り、順次検討を行った。

まず第 1 章では繊維表面重合・染着機構に基づき、酸化染料のケラチン繊維に対する染着挙動についての知見を得ることを目的として、反応成分である酸化染料中間体（プレカーサー、カップラー）、アルカリ、過酸化水素をベースとした染料溶液中での羊毛繊維に対する染着挙動を K/S-時間曲線および L*a*b*表色系より検討した。第 1 節では溶液中で二環体染料のみを生成することが知られているプレカーサーとカップラーとの組み合わせを選択し、基質に羊毛繊維を用い、染料中間体/アルカリ/過酸化水素から成る反応成分のみのモデル溶液を用いて染浴 pH や過酸化水素濃度、染色温度等の染色条件を変化させた場合の羊毛繊維の K/S-時間曲線を検討した。引き続いて、第 2 節では第 1 節と同様の反応成分のみから成るモデル溶液染色系で染色条件を変化させることで繊維表面でのより詳細な反応についての知見を得ることを目的とし、染色布の“色”を表す反射率曲線より検討を行った。同時に染色条件が表面色変化にどのような影響があるかを検討するために L*a*b*表色系の L*a*b*値を用いて経時変化についても検討した。なお、非酸化型染料として分子量の小さい酸性染料 (C.I. Acid Orange 7) と予め酸化染料中間体（プレカーサー、カップラー）溶液中に結晶化した染料を重合し、析出、乾燥させた酸化重合染料を対比として検討した。検討した結果、これまで溶液中では検出されなかったプレカーサーの自己酸化重合反応物が繊維に染着し、繊維表面層での重合反応はバルク溶液中での反応と異なることが明らかとなった。以上の第 1 節および第 2 節の検討より、繊維表面境界層での酸化重合反応ではこれまで溶液中で検出されなかったプレカーサーの自己酸化重合反応が生じることを見出し、この反応は酸化反応の進行にともなう境界層溶液の pH 変動に依存するものと考察された。さらに、第 3 節では酸化染料中間体 3 種（プレカーサー 2 種、カップラー 1 種）を用いた場合の酸化染料染色挙動について反射率および L*a*b*表色系より検討した。

第 2 章では酸化重合反応の触媒となる重金属を含むジュート繊維を基質に用いて酸化染料染色系で検討した。その結果、これまで羊毛繊維での K/S-時間曲線では見られない K/S-時間曲線を描く染色挙動を見出すことができた。特に、ジュート繊維を過酸化水素で処理した H₂O₂ 前処理ジュート繊維の染色挙動で顕著に見ることができ、この曲線について染料中間体濃度や過酸化水素濃度等の染色条件を変化させて検討し、種々の角度から検討した結果、繊維表面層で生成した酸化染料が繊維表面で分解していることが原因であることが明らかになった。第 2 章での実験事実から繊維表面重合・染着機

構と同時進行して生じる分解反応を含めた新たな酸化重合染着機構を提案した。

第3章ではこれまでで明らかになった繊維表面層で酸化重合と分解反応が並行して進行する酸化重合染着機構に基づき、市販染毛剤の必須成分として配合される EDTA、アスコルビン酸および炭酸塩が一連の酸化重合・分解反応におよぼす影響について明らかにすることを目的として検討を行った。

第1節では EDTA およびアスコルビン酸の単独成分が染色挙動におよぼす影響について染色条件を変化させて検討した。続いて第2節では、EDTA とアスコルビン酸の両成分添加が染色挙動におよぼす影響について第1節と同様に検討を行った。また、第3節では炭酸塩の添加効果を明らかにすることを目的とし、種々のアンモニウム塩を用いて染色条件を変化させ検討した。以上の検討より、これまで明らかにされてこなかった EDTA、アスコルビン酸や炭酸塩の添加剤の添加効果および酸化重合・分解反応への寄与について明らかにすることができた。

結章では、本論文のまとめと今後の課題について記した。

引用参考文献

- 1) Thompson, R.H., *Naturally Occurring Quinones*, Academic Press, New York, p.56 (1957).
- 2) Wall, F.E., *Cosmetic Science and Technology*, Sagarin, E., ed., Chap. 21, Interscience, New York (1957).
- 3) S. Harrison, R. Sinclair, *J. Cosmet. Dermatol.*, **2**, 180 (2004).
- 4) K. C. Brown, *Hair coloring. In hair and hair care*; D.H.Johnson, Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA (1997).
- 5) V. Sherrow, *Encyclopedia of hair: A cultural history*; Greenwood Press: Westport, Ct, USA, 2006.
- 6) L. J. Wolfram, *Hair cosmetics. In Handbook of Cosmetic Science and Technology*; Barel, A.O., Paye, M., Maibach, H.I., Eds.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2001.
- 7) A.W. Hofmann, *Jahr. Chem.*, **42**, (1863).
- 8) P. Monnet, French Patent, 158,558 (1883).
- 9) H.Erdmann, and E.Erdmann, D.R.P., 47,349; 51,073; 80,814; 92,006; 98,431.
- 10) Nicolaus, R. A., *Comments on Howard S. Mason's paper "The structure of Melanin"*, in Montagna, W., and Hu, F., *Advances in Biology of Skin, The Pigmentary system*, Vol.8, Pergamon Press, New York, p313-314 (1966).
- 11) Mason, H.S., *The Structure of Melanin*, in Montagna, W., and Hu, F., *Advances in Biology of Skin, The Pigmentary System*, Vol.8, Pergamon Press, p293-312 (1966).
- 12) A. Thomson, *Chem.*, (English Ed.), 305 (1974).
- 13) H.S.Raper, *Biochem. J.*, **20**, 735, 742 (1926).
- 14) H.S.Raper, *Ibid.*, **21**, 89 (1927).
- 15) F.Gjesdal, *Acta Pathol. Microbiol. Scand.*, **133**, 12 (1959).
- 16) M.Birbeck, and E.H.Mercer, *Electron microscopic*, Proc. Stockholm Conf., 158 (1956).
- 17) M.Cook, *Drug Cosmet. Ind.*, **99**, 47, 154 (1966).
- 18) J.L. Stoves, JSDC, Review Paper, "Principles of Fur Dyeing", (1976).
- 19) H.Zahn, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **17**, 687 (1966).

- 20) C.Robbins, C.Kelly, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **20**, 555 (1969).
- 21) C.Robbins, and C.Kelly, *Ibid.*, **20**, 555 (1969).
- 22) G.A.Erlemann, H. Beyer, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **22**, 795. (1971).
- 23) M.Harris, and A.E.Brown, *J. Soc. Dyers Colour*, Symp. Fibrous Proteins (Leeds), 203 (1946).
- 24) P.Alexander, P.Fox, and R.F.Hudson, *Biochem J.*, **49**, 129 (1951).
- 25) R.Brauckmeyer, and H.Rouette, *Textilber.*, **18**, 222, 293. (1937).
- 26) C.M.Pande, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **45**, 257 (1994).
- 27) I.J.Kaplin, A. Schwan, and H. Zahn, *Comet & Toilet.*, **97**, 22 (1982).
- 28) C. Robbins, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **22**, 339 (1971).
- 29) 松崎貴, 新井幸三, 上甲恭平, 細川稔, 中村浩一著, “最新の毛髪科学”, 毛髪科学技術者協会編, フレグランスジャーナル社 (2003).
- 30) M. Oku, H. Nishimura, H.Kanehisa, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn*, **21**, 3, 198-203 (1987)
- 31) L. Wolfram, K. Hall, and I.Hui, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **21**, 875-900 (1970).
- 32) 坂本興彦, 藤沼好守, 尾澤達也, 桂博二, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **12**, 39 (1978).
- 33) I.J. Kaplin, A. Schwan, H. Zahn, *Cosmet. & Toilet.*, **97**, 22 (1982).
- 34) S.B.Buetsch, Y. Kamath, H.D. Weigmann, *J. Cosmt. Sci.*, **51**, 103 (2000).
- 35) S. Nagase, S. Shibuich, K. Ando, E.Kariya, N. Satoh, *J. Cosmet. Sci.*, **53**, 89 (2002).
- 36) 名和哲平, 原子間力顕微鏡による毛髪に対するブリーチ処理の影響に関する研究, 2013-6. Tohoku University, 博士学位論文
- 37) S.A. Franca, M.F. Dario, V.B. Esteves, A.R. Baby, and M.V.R.Velasco, *Cosmetics*, **2**, 110 (2015).
- 38) J.B.Wilkinson, R.J. Moore, *Cosmetologia de Harry*; Ediciones Diaz de Santos: Madrid, Spain, (In Spanish) 1990.
- 39) C. Boga, C. Delpivo, B. Ballarin, M.Morigi, S. Galli, G. Micheletti, S. Tozzi, *Dyes pigment*, **97**, 9 (2013).
- 40) J. A.Wenninger; R.C. Canterbury; G.N.J.Mcewen, *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, 8th ed.; Cosmetic Toiletry and Fregrance Association: Washington, DC, USA, 2000.
- 41) C.R.Robbins, *Chemical and physical behavior of human hair*, 5th ed.; Springer: New York, NY, USA, p724 (2012).
- 42) M. Dolinsky, C.H. Wilson, M.S., H.H. Wisneski, and F.X. Demers, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **19**, 411-422 (1968).
- 43) J. F. Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **20**, 253-263 (1969).
- 44) J.F.Corbett, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, **24**, 103 (1973).
- 45) E.Erdmann, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **37**, 2776 (1904).
- 46) W.E.Austin, *J. Tech. Assoc. Fur Ind.*, **6**, 127 (1935).
- 47) H.E.Cox, *Analyst*, **65**, 393 (1940).
- 48) H.E.Cox, *Ibid.*, **59**, 3 (1934).

- 49) E.Bandrowski, *Monatsh. Chem.*, **10**, 127 (1889).
- 50) E.Bandrowski, *Chem.Ber.*, **27**, 480 (1894).
- 51) J.F.Corbett, *J.Chem.Soc., B.*, 818 (1969).
- 52) K.von Auwers, and G. Dienes, *Fortsch.Chem.Phys.*, **18**, 41 (1924-1926).
- 53) H.T.Nagasawa, M.Morgan, and N.Gutman, *Biochem. Biophys. Acta.*, **28**, 665 (1958).
- 54) O.Fischer, and E.Hepp, *Chem. Ber.*, **22**, 355 (1889).
- 55) C.Yembrick, *Diss. Abstr.*, **22**, 3862 (1962).
- 56) H.Erdmann, *Ibid.*, **37**, 2907 (1904).
- 57) A.Heiduschka, and E.Goldsten, *Arch.Pharm.*, **254**, 584 (1916).
- 58) G.Sandberg, *J.Soc.Dyers Colourists*, **72**, 235 (1956).
- 59) K.C.Brown and J.F.Corbett, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, **30**, 191 (1979).
- 60) Schwarzkoph, Ger. Patent 1,144,879 (1963).
- 61) Schwarzkoph, U.S. Patent 3,210,252 (1965).
- 62) Wella, Belg. Patent 649,310 (1963).
- 63) Wella, Brit. Patent 868,325 (1959).
- 64) L'Oreal, U.S. Patent 3,591,323 (1966).
- 65) L'Oreal, Brit. Patent 1,025,916 (1960), L'Oreal, Brit. Patent 1,079,553 (1961), L'Oreal, Brit. Patent 1,228,552 (1971), L'Oreal, Brit. Patent 1,229,517 (1971), L'Oreal, Brit. Patent 1,234,598 (1971).
- 66) A.Goux, D.Pratt, L.Dunsen, *Chem. Phys. Chem.*, **8**, 2101 (2007).
- 67) European Commision, *Scientific Committee on Consumer Products, Opinion on Exposure to reactants and reaction products of oxidative hair dye formulations*, Adopted by the SCCP, the 6th plenary of December 2005 (2005).
- 68) M.Altman, and M.M.Rieger, *J. Soc. Cosmetic. Chemists.*, **19**, 141 (1968).
- 69) H.H.Tucker, *Amer. Perfum. Cosmet.*, **83**, 59 (1968).
- 70) F.Brody, and M.Burns, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **19**, 361 (1968).
- 71) J.F.Corbett, *Proc. Joint Conf. Cosmet. Sci.*, Washington.D.C, 159 (1968).
- 72) Y.Feng, A.Chan, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **45**, 299 (1994).
- 73) J.F.Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **35**, 297 (1984).
- 74) M. Feughelman, *Morphology and properties of hair. In Hair and Hair Care*; Johnson, D. H., Ed.; Marcel Dekker: NewYork, USA (1977).
- 75) O.J.X.Morel, ; R. M. Christie, *Current trends in the chemistry of permanent hair dyeing. Chem. Rev.*, **111**, 2537 (2011).
- 76) C.Bouillon, J.D. Wilkinson, *The Science of hair care*, Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2005.
- 77) J.A.Swift, *EXS*, **78**, 149-175 (1997).
- 78) J.A.Swift, *J. Cosmet. Sci.*, **50**, 23-47 (1999).

- 79) R.C.C.Wagner, P.K. Kiyohara, M. Silverira, I.Joekes, *J. Microsc.*, **226**, 54 (2007).
- 80) J. A. Swift, *The history of keratin fibers, in Chemistry of Natural Protein Fibers*, (ed, ; R.S. Asquith), pp81-146, Preum Press, New York (1977).
- 81) 新井幸三著, ケラチン繊維の力学的性質を制御する階層構造の科学, 繊維応用技術研究会編, 繊維社 (2014).
- 82) Y. Nakamura, T. Kanoh, T. Kondo, and H. Inagaki, *Proc.5th International Wool Text. Research. Conf. Aachen*, Vol.1, p1 (1975).
- 83) D.M.Lewis, and J.A. Rippon, *The Coloration of Wool and Other Keratin Fibres*, Society of dyers and colourists(SDC), WILLY 2013 (ISBN 978-1-119-96260-1)
- 84) 天谷美奈子, 澤田学, 吉田治彦, 上甲恭平, 繊維学会誌, **69**, 132 (2013).
- 85) Mercer, *Text. Research. J.*, **23**, 388 (1953).
- 86) Kondo, and Horio, *ibid.*, **23**, 373 (1953).
- 87) Mercer, “*Keratin & Keratinisation*”, Oxford: Pergamon Press, (1961).
- 88) Alexander, Hudson, and Earland, “*Wool – Its Chemistry & Physics*” 2nd. Ed. London: Chapman & Hall, (1963).
- 89) C.R.Robbins, R.J. Crawford, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **42**, 59 (1991).
- 90) J.D. Leeder; *Wool Science Review*, **63**, 1 (1986).
- 91) S. Naito, T. Takahashi, M. Hattori, *Senigakkaishi*, **48**, 420 (1992).
- 92) P.T. Speakman, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **75**, 252 (1955).
- 93) B. Caldwell, S.J. Leach, A. Meschers, and B. Milligan, *Text. Res. J.*, **34**, 627 (1964).
- 94) D. Weigmann, L. Rebenfeld, and C. Dansizer, *Proc. 3rd Int. Wool Text. Res. Conf.*, Paris, Vol.2, p319 (1965).
- 95) Y. Nakamura, K. Kosaka, M. Taga, K. Horita, and S. Kunugi, *The 7th International Wool Research Conference*, proceedings, I, 171 (1978).
- 96) J. Koga, M, Shibano, and M. Kikuchi, *Senigakkai, Nenjitaikai*, Preprint, 193 (1987).
- 97) K.C.Brown, S.Pohl, A.E.Kezer, D.Cohen, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, **36**, 31 (1985).
- 98) 上甲恭平, 吉勝友美, 坂田佳子, 繊維学会誌, **62**, 280 (2006).
- 99) 吉勝友美, 坂田佳子, 菅井實夫, 上甲恭平, 繊維学会誌, **63**, 264 (2007).
- 100) 吉勝友美, 坂田佳子, 上甲恭平, 繊維学会誌, **64**, 244 (2008).
- 101) 吉勝友美, 坂田佳子, 上甲恭平, 繊維学会誌, **66**, 15 (2010).
- 102) “学振版 染色機能加工要論”, 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第 120 委員会編
- 103) 上甲恭平著, “「染色」って何?—やさしい染色の化学—”, p77, 繊維応用技術研究会編, 繊維社, (2012).
- 104) J.N.Etters, *American Dyestuff Reporter*, **3**, 38 (1995).
- 105) J.N.Etters, *Textile Chemist and Colorist*, **26**, (1), 13 (1994).
- 106) K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Riepotti, J.Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure&Appl. Chem.*, **57**(4), 603 (1985).

第 1 章 酸化染料中間体／アルカリ／過酸化水素染色系における染着挙動

現在、ヘアカラーリングは白髪染めを目的としたおしゃれ染めから明るい髪色に変えるヘアブリーチと形態は多種多様である。染毛剤は使用する染料の種類や染色効果の持続力等に応じて一時染毛料、半永久染毛料、永久染毛剤に分類されている。その中でも最も利用されているのが永久染毛剤に分類されている酸化染料である[1]。

序章で述べたように、溶液中での酸化染料中間体の反応特性に関する研究は 1960 年代から 1970 年代にかけて J.F.Corbett をはじめとする多くの研究者により行われ、1970 年代までで示された反応機構[2]が近年まで広く受け入れられてきた。また、基質となるケラチン繊維への染着機構について詳しく検討した報告はほとんどなく、K.C.Brown らが羊毛繊維への染着について繊維内に浸透、拡散した未反応の酸化染料中間体が溶液中と同様の機構により反応発色する[3]と説明するにとどまり、詳しい反応機構や染着領域については検討されていない[4, 5]。その後、吉勝らがケラチン繊維表面の CMC 域に存在する金属イオンを触媒とした一連の酸化反応により酸化重合した染料が通常の染色と同様に浸透、拡散、吸着するとして繊維表面重合・染着機構を報告した[6, 7]。それらの検討では蟻酸処理より羊毛繊維の CMC を改質した繊維の染着量が低下すること、羊毛繊維から分画したコルテックス細胞は染色されないことを明らかにし、酸化染料染色は染着領域である CMC が重合反応の触媒作用として機能する組織であるとともに、酸化重合反応が繊維固／染液界面で進行する[7]ことを見出している。また、CMC 構成成分に含まれる金属イオン[8]に着目し、金属イオンの封鎖処理あるいは金属イオンの導入による染色性の検討より遷移金属イオンが重合反応触媒として作用する[9]ことも見出している。さらに、羊毛繊維のジスルフィド (-SS-) 結合が金属触媒をサイクリックに機能させる電子伝達機構[10]の電子授与体として作用する[11]ことも明らかにした。

以上のように、酸化染料染色はケラチン繊維の CMC 域の金属イオンを触媒として重合した酸化染料が輸送経路である CMC を浸透し、繊維内へ拡散するということができる。しかし、酸化染料中間体が繊維表面での一連の酸化反応を生じた結果、着色化合物(酸化染料)を形成するとして染色系は酸性染料や分散染料のような通常染色とは異なり、複雑な染色系であり、1990 年代以降、その生成酸化染料の繊維に対する染着挙動を詳細に検討した報告は見当たらない。

そこで、繊維表面重合・染着機構に基づき、繊維表面でのより詳細な反応機構を明らかにすることを目的として、第 1 章では染毛剤の反応成分(主成分)の基本成分から成る溶液系(溶液組成:酸化染料中間体(プレカーサー, カップラー)／アルカリ／過酸化水素)における染着挙動を検討することとした。基質に羊毛繊維を用いて、溶液中では二環体重合酸化染料のみを生成するプレカーサー／カップラーの組み合わせ(pPDA (I)／5AOC (XIV) および pAP (VI)／5AOC (XIV))で酸化染料中間体配合比を 1:1 として調製した染料溶液における染着性から酸化染料染着挙動を検討した。

繊維表面での詳細な反応機構を明らかにするためには種々の評価手法が採られることが予想される。これまでに NMR 分光による構造解析やクロマトグラフィー分離分析、紫外および赤外分光による分析、電気泳動等による生成化合物の同定分析などによる化合物の構造や種類等の同定や定性分析が行われてきた。また、染着試料を溶解し、その溶液濃度(吸光度)を測定する等の分光分析は今井らが染毛黒髪および染毛白髪における染料生成量の評価に用いている[12]。また、彼らは透過電子顕微鏡

(TEM) を用いた観察より酸化染料が毛髪キューティクル層に染着する[13]ことを報告した。吉勝らは一定条件での染着試料布表面の反射率から算出される表面染着濃度 (K/S) を用いた評価をしている [7, 9, 11, 14]。このように過去, 行われてきた種々の手法が様々あるであろうが, それらの分析は実際の表面反応を捉えた結果であるかは不明である。そこで, 本研究では表面で反応した結果は繊維内部に収着した染料濃度に反映しているとの考えから染色時間毎での K/S を求め (染色速度曲線; K/S - 時間 (t) 曲線), 染着量および曲線形状等から繊維表面での反応を推測する手法を採用し, 一連の研究を進めることとした。

第 1 節 染着量 (K/S) -時間 (t) 曲線による検討

1. 緒言

繊維表面で重合した二環体染料は酸性染料や分散染料の通常の染色と同じように CMC を経路とし繊維内部に拡散する。一般にその拡散現象を染着量と時間曲線(染色速度曲線)より議論される。繊維や染料の種類に応じて繊維非晶領域の自由体積に吸着するヘンリー (H) 型や細孔モデルにて特定座席に吸着するラングミュア (L) 型、また H 型と L 型の特性を併せ持つ二元吸着型があるものの染着量はいずれも非晶領域の体積分率や繊維と染料との間の分配係数に依存する。つまり、染浴染料濃度に依存する表面吸着濃度は染色速度曲線の初期速度に現れ、その後の曲線は繊維内部への拡散速度が現れることとなるが、通常染色では一般的に内部拡散速度に濃度依存性は明確に現れない。したがって基質を同一とする同一構造の染料分子が繊維内へ拡散する速度は繊維表面濃度に依存して程度の差はみられるものの繊維表面濃度に応じた一定の相似速度曲線が得られることとなる。

第 1 節ではまず、染毛剤の反応成分組成(酸化染料中間体・アルカリ・過酸化水素)から成る水溶液系でのモデル溶液を作製し、過酸化水素濃度、染浴 pH、染色浴比、染色温度の条件を変化させて羊毛繊維を染色した染色布の染色速度曲線から染着挙動を検討した。

重合反応により 1 種の酸化染料を生成する中間体の組み合わせでは構造が同じ酸化染料が繊維に吸着する拡散速度を評価できることから第 1 章では二環体重合染料を生成するプレカーサー/カップラーの組み合わせ (pPDA (I) /5AOC (XIV) および pAP (VI) /5AOC (XIV)) を用いてその重合反応染着挙動を検討することとした。

2. 実験

2.1 実験試料

羊毛試料には 1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で処理したメリノ羊毛布(水系洗濯用標準梳毛織物:クロツツ・ベッケルト・ジャパン社製)を用いた。

2.2 実験試薬

酸化染料中間体には東京化成工業株式会社製を用い、プレカーサーに pPDA (I) および pAP (VI) を、カップラーに 5AOC (XIV) を使用した。

その他試薬には 25%アンモニア水、30%過酸化水素水は市販試薬特級を用いた。

2.3 染料溶液の調製

pPDA/5AOC および pAP/5AOC 系のいずれの組み合わせにおいても、I 液として、プレカーサーとカップラーを 0.002mol 精秤し、所定量のアンモニア水を加え、蒸留水で全容積を 200ml とすることで調製した。II 液には、所定濃度に調製した過酸化水素水溶液を用いた。I 液を 30 分間溶解させた後、I 液と II 液とを等量混合し染色溶液とした。各混合染色溶液の初期 pH はアルカリの影響を調べる実験以外では同一 pH となるように調製した。なお、この方法で調製した染料溶液は、溶液中で酸化重合が進行するため、酸化染料を含む着色溶液である。

2.4 染料溶液中の染料濃度の測定

調製した染料溶液を 30℃恒温槽にて調温しながら、一定時間後に一定量取り出し、所定量に希釈し、分光光度計 Multispec-1500 (株式会社島津製作所製) を用いて溶液の吸光度を測定した。

2.5 染色方法

染色は 100mL のフラスコに調製した染料溶液を 50mL 入れ、所定温度に設定した恒温槽にて染液を調温した。その後、予め沸騰水で膨潤させた羊毛試料 1.0g をフラスコに投入し、静置状態で 10, 20, 30, 40, 60, 120 分浸漬処理を行った。処理後、染色試料を蒸留水で 1 分間洗浄後、再度 1 分間蒸留水で洗浄し、常温で自然乾燥させた。

2.6 表面染料濃度の測定

染色試料の染着量は、同時測光方式分光式色差計 SQ-2000（日本電色工業株式会社製）を用いて染色試料表面の反射率を測定し、Kubelka-munk 関数により表面染色濃度を表す K/S 値を求め、その最大吸収波長での値を表した。

3. 結果

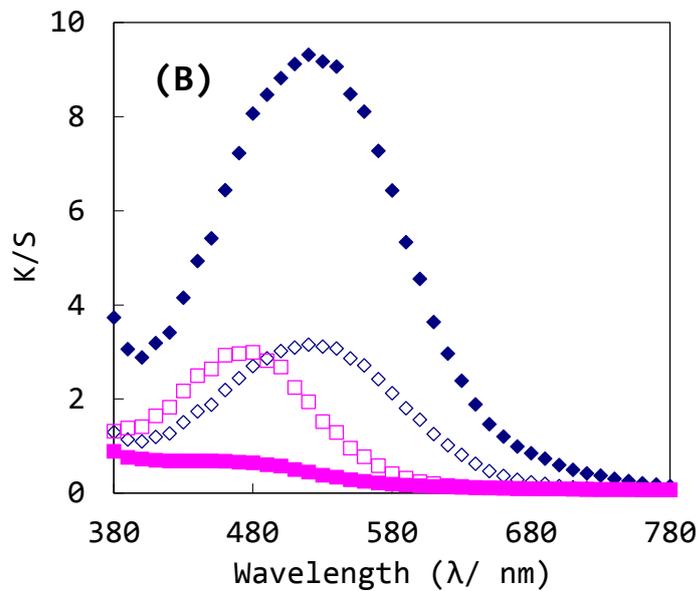
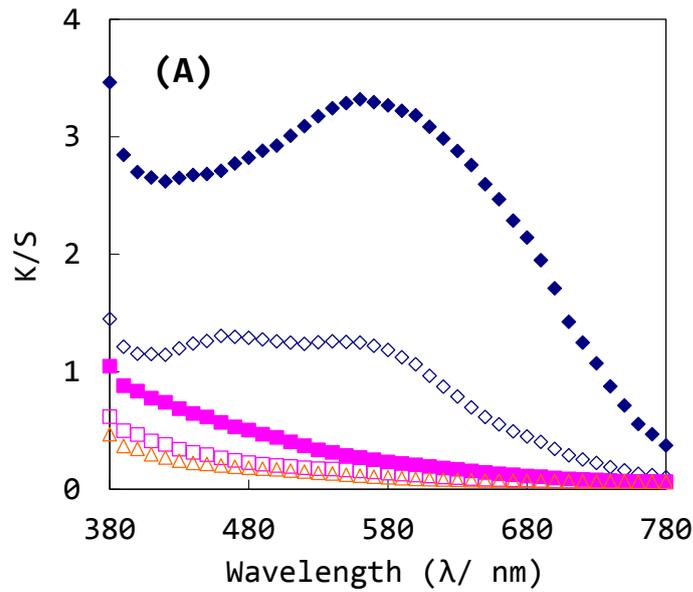
3.1 染着染料の K/S-波長 (λ) 曲線

まず、本実験で使用した酸化染料中間体の単独あるいは組み合わせ系において染色した場合に羊毛繊維に染着する酸化染料について染色試料布の表面反射率より求めた K/S- λ 曲線を検討した。

図 1 (A) および (B) は、pPDA, pAP, 5AOC の中間体単独系および pPDA/5AOC, pAP/5AOC の組み合わせ系において、染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L, アンモニア水添加量を 0mL/L および 20mL/L, 過酸化水素水添加量を 90mL/L とし、染色温度 30°C, 30 分間染色処理した染色布の K/S- λ 曲線を示したものである。

プレカーサーである pPDA, pAP は自己重合するとされているが、図 1 (A) から明らかなように、pPDA は自己重合染料として羊毛繊維に染着している。一方、pAP は溶液中では濃紫色を呈し、自己重合を確認できたが、羊毛繊維にはほとんど染着しないことがわかる。また、5AOC はカップラーであるが、自己重合はしないことから羊毛繊維にも染着していない。羊毛繊維への染着が認められた pPDA であるが、アンモニア添加量（染浴 pH）により異なる K/S- λ 曲線が得られた。pH7.8 では 560nm に最大吸収波長 (λ_{\max}) を持つ曲線を描いたのに対し、pH10.0 では 560nm 以外に 460nm にピークを持つ曲線を描いている。このことから、pH10.0 では pH7.8 で染着した酸化重合染料以外に 460nm に λ_{\max} を持つ酸化重合染料が染着しているものと考えられるが、詳細については現時点では不明である。

一方、図 1 (B) の組み合わせ系ではいずれの組み合わせにおいても重合反応した酸化染料が羊毛繊維に染着している。pPDA/5AOC 系では染浴 pH にかかわらず 520nm に λ_{\max} を持つ曲線を示し、少なくとも同一構造の染料が繊維に染着していることがわかる。また、pPDA 単独系での生成染料の λ_{\max} も異なっており、カップラーが共存する系では、プレカーサーの自己重合染料はほとんど染着していないものと考えられる。この現象は溶液中でも報告されており [15]、カップラーが共存するとカップラーとの反応が優先することは繊維が介在しても変わらないものと考えられる。一方、pAP/5AOC 系では pH9.9 において明らかなように 480nm に λ_{\max} を持つ曲線が得られ、カップラー共存下では染色されることがわかる。また、pPDA/5AOC 系とは逆に pH が低い方が染着性は低く、pH7.2 では明確なピークは観察されていないものの 480nm にショルダーが認められ pH9.9 で染着した染料と同一染料で染色されていると言える。すなわち、染浴の pH にかかわらず、pPDA/5AOC 系では 2-アミノ-5-メチルインドアニリン (XXVIII) が、pAP/5AOC 系では 2-アミノ-5-メチルインドフェノール (XLII) が



(A) Alone system: ◆; pPDA(pH7.8), ◇; pPDA(pH10.0), ■; pAP(pH7.4),
□; pAP(pH10.0), △; 5AOC(pH10.0).

(B) Couple system: ◆; pPDA/5AOC(pH7.5), ◇; pPDA/5AOC(pH9.9),
■; pAP/5AOC(pH7.2), □; pAP/5AOC(pH10.0).

Fig.1 Plots of K/S versus wavelength for the wool fabric dyed with pAP, pPDA and 5AOC alone system (A) and with pAP/5AOC and pPDA/5AOC couple system (B).

[Dyeing condition : dye concentration ; pPDA, pAP and 5AOC : 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90 mL/L, liquor ratio ; 1:50, dyeing temperature ; $30^\circ C$, dyeing time ; 30 minutes.]

染着している[6, 7]ことがわかる。

3.2 染浴中での染料合成とその染着性

本実験で用いた染色系は染料中間体が染浴中でも反応し、酸化重合染料が生成する系であり、先に述べた 2 つの生成重合染料は繊維に収着し得る染料である。染浴中での酸化重合反応を抑制している染色系では、羊毛繊維の染色は繊維表面で酸化重合したロイコ体あるいは酸化体の染着によるものであるが、本染色系では染浴にも染色中に染料が合成されており、染色後の染着量にはこの染料の収着量も関与していることが考えられる。

そこで、染浴中で生成する酸化重合染料が染着量にどの程度寄与しているかを検討するため、まず pPDA/5AOC および pAP/5AOC 系での染浴中での染料生成挙動を調べ、図 2 (A) および (B) に示し

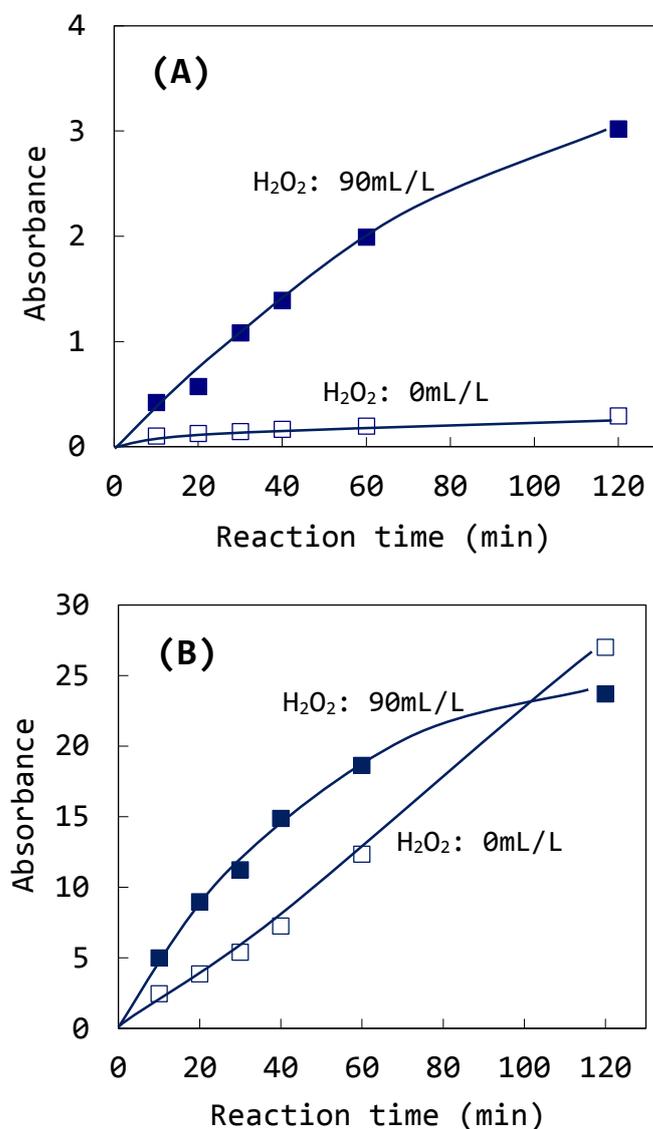


Fig.2 Plots of absorbance of produced dye versus reaction time in pPDA/5AOC mixed solution (A) and pAP/5AOC mixed solution (B).
[Reaction condition : dye concentration ; pPDA, pAP and 5AOC : 5×10^{-3} mol/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C.]

た。なお、反応条件としては、反応温度 30℃、染浴 pH を 10.0、過酸化水素添加量 0mL/L および 90mL/L とした。また、pPDA/5AOC および pAP/5AOC 系での最大吸収波長は経時変化によって差は認められなかったことからそれぞれの最大吸収波長である 556nm および 484nm での吸光度を測定し、染料生成量は反応溶液の原液の吸光度で表した。

図 2 (A) に示した pPDA/5AOC 系では、過酸化水素を添加した系で明らかに染料が合成されている。その合成速度は 60 分まではほぼ直線的に増加し、その後緩やかな曲線を描いた。過酸化水素を添加しない場合、120 分経過後も染料はほとんど合成されておらず、この組み合わせでの重合反応には溶存酸素の酸化力は弱く、過酸化水素等の酸化剤の酸化力が必要であることがわかる。

それに対し、図 2 (B) に示した pAP/5AOC 系では、過酸化水素無添加においても反応時間とともに直線的に増加しており、溶存酸素の酸化力によっても酸化重合されることがわかる。一方、過酸化水素添加系では過酸化水素の酸化力により染料生成速度は速くなるが、その効果は pPDA/5AOC 系ほどではない。さらに、反応時間が長くなるにしたがい曲線を描き、120 分では過酸化水素無添加の値より低い値となった。この 120 分での分光吸収曲線を比較したところ曲線の変化は認められず、この差は生成染料濃度の低下によるものであった。これらのことから、いずれの組み合わせ系においても認められた長時間反応での直線からのズレは、過酸化水素による重合反応過程に生じる反応中間体の分解によると考えられた[13]。以上のように、本実験に用いた染色系での染浴中での染料合成挙動は、プレカーサーの特性によりかなり異なることがわかる。

ここで、この染浴中で生成した酸化染料が繊維中に染着した染料濃度への寄与率について pAP/5AOC 系を例にとって考えてみることにする。後ほど述べる図 4 (B) に同一条件下で染色した染色速度曲線を示したが、過酸化水素無添加ではわずかな染着量であったのに対し、90mL/L 過酸化水素添加系では明らかに高い染着量を示した。この結果は溶液中での重合反応量を反映していない。また、既に述べたように繊維表面で一連の酸化重合反応が進行することから考えて、染浴中で合成された染料が繊維表面に到達・吸着する確率は低いと予想される。これらのことを考え合わせると、繊維内に吸着した染料は繊維表面で合成された染料であると考えて差し支えないものと考えられる。

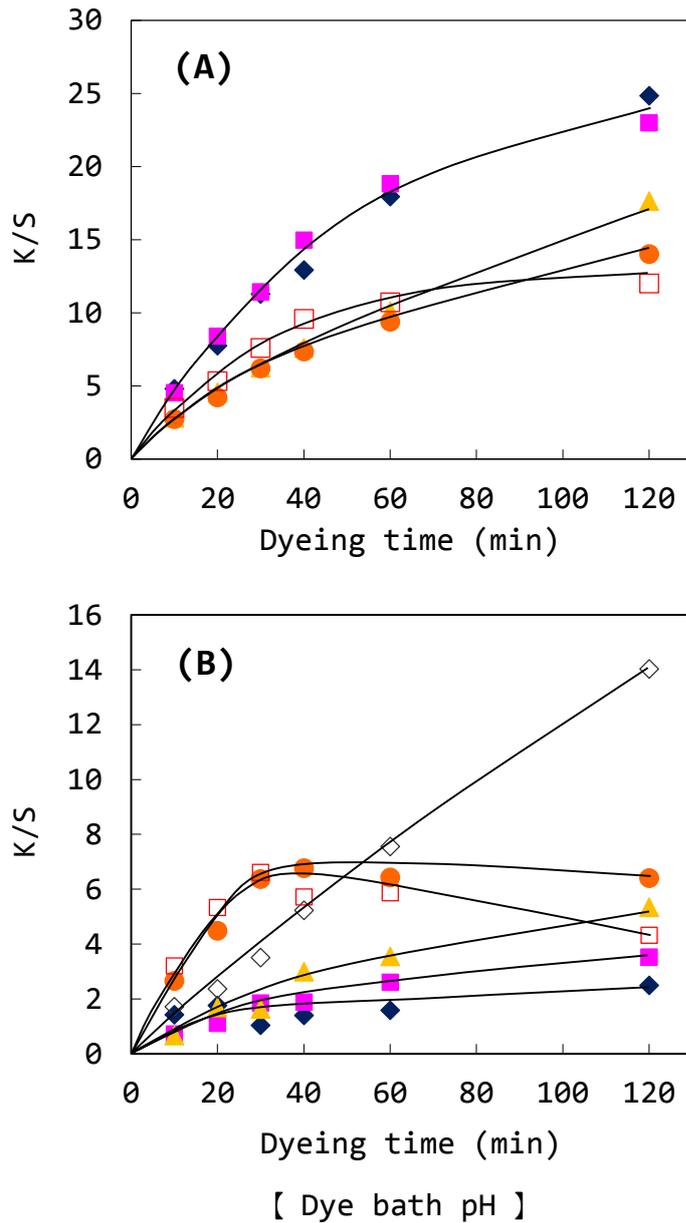
したがって、以下で報告する染色速度におよぼす染色条件の影響は、主に繊維表面で進行する酸化重合反応因子と繊維内への浸透拡散因子が関係した結果であると捉えられる。

なお、以下の実験では、K/S の λ_{\max} 値と染着染料濃度との間には一次相関関係が成立することは既に確認していることから[6]、K/S の λ_{\max} 値を用いて論じることとする。

3.3 染浴 pH の影響

図 3 (A) および (B) に pPDA/5AOC および pAP/5AOC 酸化染色系において染浴の初期 pH を変化させた場合の K/S-染色時間(t)曲線を示す。なお、最終 pH も測定したが、いずれの系においても 0.1~0.2 の低下にとどまった。

まず、図 3 (A) に示した pPDA/5AOC 染色系であるが、アンモニア無添加である pH7.5 では、K/S 値が 20 分あたりまで直線的に増加し、その後は緩やかに増加する染色速度曲線を描いた。アンモニア添加により染浴 pH を上昇させた場合、pH8.0 では pH7.5 と同一の曲線を描き、pH9.0 では染色速度の明らかな低下が認められた。さらに、pH を 10.0 と 10.3 とした場合、染色時間が 60 分までは pH9.0 の曲線とほぼ一致しており、初期染色度には pH の影響が認められなかった。しかし、60 分以降では



(A): ◆; pH7.5, ■; pH8.0, ▲; pH9.0, ●; pH10.0, □; pH10.3.
 (B): ◆; pH7.0, ■; pH8.0, ▲; pH9.0, ◇; pH9.5, ●; pH10.0, □; pH10.3.

Fig.3 Dye uptake (K/S)-dyeing time curves of wool fabrics dyed under the different pH at 30°C with pPDA/5AOC couple system (A) and pAP/5AOC couple system(B).

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, liquor ratio ; 1:50, dyeing temperature ; 30°C.]

過酸化水素の分解作用[15, 16]のため pH9.0 の K/S 値より低下した。

一方, 図 3 (B) に示した pAP/5AOC 系では, アンモニア無添加の pH7.0 では, 低い染着量に止まり, 中性付近では反応性が低いことがわかる. アンモニアを添加し pH を上昇させた場合, pPDA/5AOC

系とは異なり pH が高くなるにしたがい初期染色速度が増大することが認められる。なかでも pH9.5 では染色時間とともにほぼ直線的に染着量が増加する結果が得られた。それに対し、pH10.0 以上では染色時間が 30 分以上で過酸化水素の分解作用のため染着量の低下することが認められ、いずれの染色系でも pH10.0 以上ではわずかな染浴 pH の差でも染着染料の分解に大きく影響していることがわかる。

長時間染色で現れる染着量の低下は、染浴に存在する過剰量の過酸化水素による分解作用が関与するが、特に、pH が高い系で分解作用が顕著となるのは過酸化水素の解離定数 (pKa) が 11.6 にあり、解離にともない生成するパーヒドロキシアニオン濃度が深く関係しているものと考えられる。

過酸化水素の分解作用は溶液中での染料生成反応過程においても認められているが、その場合の作用は重合反応過程で生成する反応中間体を分解することによる反応抑制現象[11]であると考えられたのに対し、今回の染着量の低下は染着した酸化染料の分解による退色現象であると考えられる。これは染色布の色合いの変化からも推察されるが、この点については第 1 章第 2 節で取り扱うこととする。

3.4 過酸化水素濃度の影響

続いて、図 4 (A) および (B) に pPDA/5AOC および pAP/5AOC 系における過酸化水素濃度を変化させた場合の K/S-t 曲線を示した。なお、染色溶液の初期 pH は 10.0 に調整した。pPDA/5AOC および pAP/5AOC のいずれの系においても、既に述べたように無添加系ではわずかな染着にとどまるが、過酸化水素を添加することにより染色速度が著しく増大しており、過酸化水素の酸化力が不可欠であることがわかる。

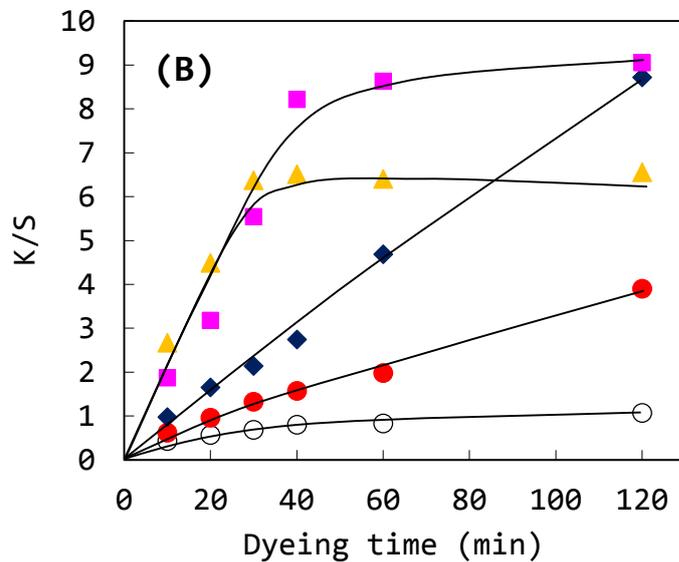
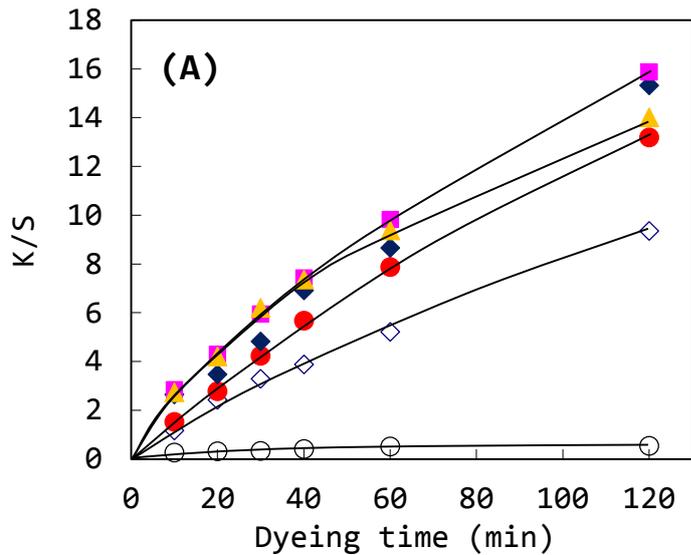
この過酸化水素の影響は、pPDA/5AOC 系に比べ pAP/5AOC 系の方が顕著である。pPDA/5AOC 系では、5mL/L (約 0.05mol/L) 添加で染色速度が著しく増加したが、それ以上の添加の効果は小さく、15mL/L 以上の添加ではわずかに増加するだけであった。このことは、繊維表面での反応には過酸化水素が必要であるが、繊維表面での一連の酸化重合反応により生成するロイコ体が、過酸化水素濃度、約 0.15mol/L においてほぼ飽和濃度に達していることを示すものである。すなわち、繊維表面上での pPDA の過酸化水素単位濃度当たりの酸化反応率が高いことを示すものである。

それに対し、pAP/5AOC 系では、過酸化水素添加量の増加とともに染色速度は増加しており、この系では過酸化水素濃度がかなりの影響力を持つことがわかる。この現象は pPDA/5AOC 系とは異なり、繊維表面での反応性は溶液中での反応性とは全く異なり、過酸化水素濃度に依存することを示している。すなわち、繊維表面上での pAP の過酸化水素単位濃度当たりの酸化反応率が低いことを示すものである。

ところで、pPDA/5AOC および pAP/5AOC のいずれの系においても 60mL/L 以上の添加濃度では初期染色速度に差が認められず、60mL/L 以上の過酸化水素量は初期染色速度には寄与していないように見える。この現象は、繊維表面での酸化重合反応による生成した染料濃度が飽和に達し染色速度に寄与しなくなったと考えられるが、60mL/L 以上添加系で染着酸化染料の酸化分解が認められることから、繊維表面上で生成した反応中間体 (イミン体) およびロイコ体が分解されたことによる初期染色速度の低下も寄与しているように考えられる。

3.5 染色温度の影響

図 5 (A) および (B) に、pPDA/5AOC および pAP/5AOC 系における染色温度を変化させた場合の



[H₂O₂ concentration (mL/L)]

(A) : ○; 0, ◇; 5, ●; 15, ◆; 30, ■; 60, ▲; 90.

(B) : ○; 0, ●; 15, ◆; 30, ■; 60, ▲; 90.

Fig.4 Dye uptake (K/S)-dyeing time curves of wool fabrics dyed under the different H₂O₂ concentration at 30°C with pPDA/5AOC couple system (A) and pAP/5AOC couple system(B).

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50.]

K/S-t 曲線を示した。染色溶液の初期 pH は pPDA/5AOC および pAP/5AOC のいずれの染色系においても 10.3 に調製した。

いずれの染色系においても、初期染色速度は温度の上昇とともに増大しており、繊維表面での酸化重合反応が増大することがわかる。しかし、pPDA/5AOC 系での重合反応の方が pAP/5AOC 系でのそ

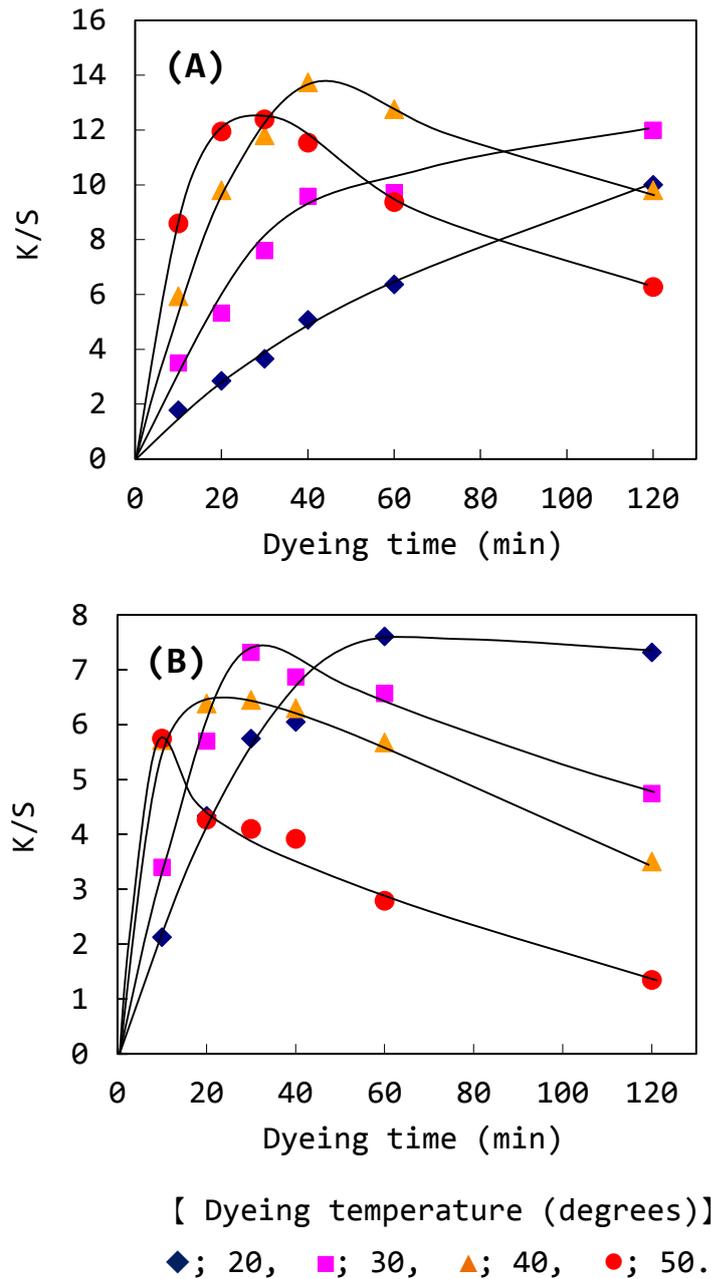


Fig.5 Dye uptake (K/S)-dyeing time curves of wool fabrics dyed at the different temperature with pPDA/5AOC couple system (A) and pAP/5AOC couple system (B).

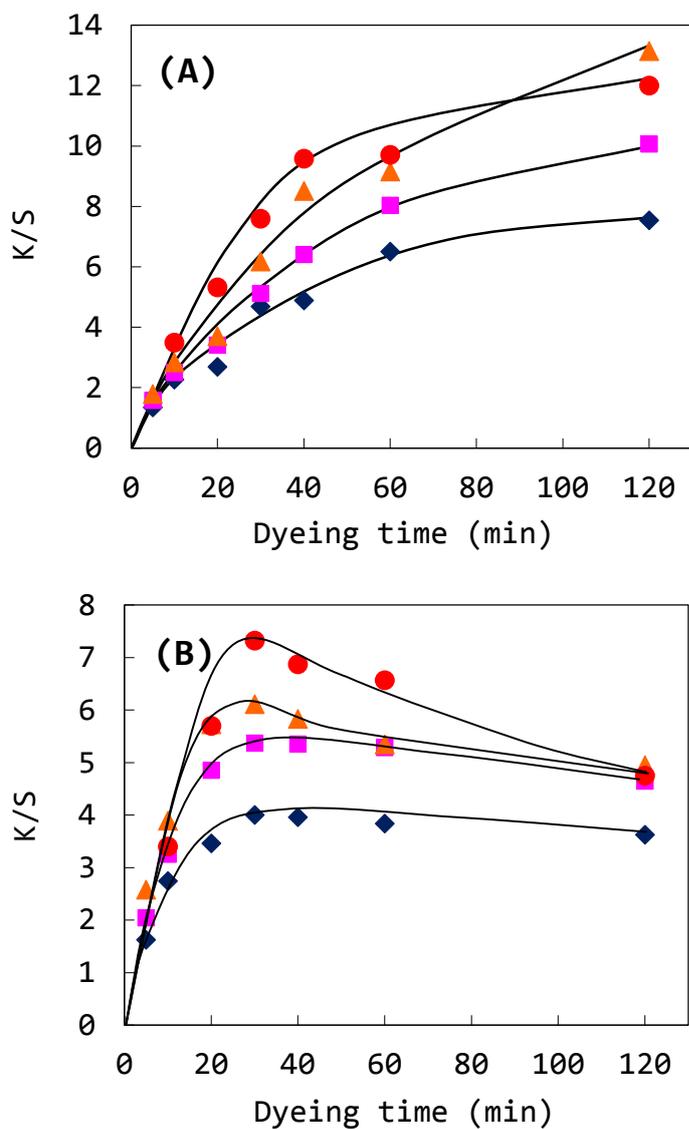
[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, dye bath pH : 10.3, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, liquor ratio ; 1:50.]

れに比べて温度効果が顕著である。さらに、各温度間での立ち上がり勾配の差に着目すると、温度が上昇するにつれてその差が小さくなり 40°Cと 50°Cとでは差がほとんど見られなくなっている。この現象は、前項 (3.4 項) でも述べたように繊維表面での酸化重合反応によるロイコ体が飽和濃度に達したとも考えられるが、繊維表面上で生成したイミン体およびロイコ体の分解作用[16]の増大も寄与していることが考えられる。

また、繊維内に染着した酸化染料も温度とともに分解量が増大しており、pPDA/5AOC系では40℃で40分、50℃で30分経過後にK/S値が低下することがわかる。一方、pAP/5AOC系では、20℃においても60分経過後に、30℃で30分後、40℃で20分後、50℃では10分後に低下する結果となった。

3.6 染色浴比の影響

pPDA/5AOC系とpAP/5AOC系での染着挙動の差違は、繊維表面での過酸化水素単位濃度あたりの



[Liquor ratio] ◆; 1:4, ■; 1:6, ▲; 1:10, ●; 1:50.

Fig.6 Dye uptake (K/S)- dyeing time (t) curves of wool fabrics dyed under the different liquor ratio with pPDA/5AOC couple system (A) and pAP/5AOC couple system(B).

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, dye bath pH ; 10.3, H_2O_2 concentration ; 90 mL/L, dyeing temperature ; 30°C.]

反応性とロイコ体および染着酸化染料の耐過酸化水素分解性の差によるものである。特に、pPDA/5AOC系により生成するロイコ体および酸化染料はpAP/5AOC系で生成するそれらよりも過酸化水素の酸化作用に対して安定であることに因る。しかし、染色浴比 1:50 での実験は繊維単位重量当たりの過酸化水素量がかなり過剰に存在している染色系である。実際、ヘアカラーリングで使用される染毛剤は毛髪量に対して 2 倍程度であり、この場合には過酸化水素の絶対量はかなり少ない。

そこで、染色浴比の異なる染色系での染色速度について調べ、その結果を図 6 に示した。染浴 pH は過酸化水素の分解作用の影響が最も現れる pH10.3 とした。なお、低浴比 (1:4 および 1:6) の染色実験は、ポリエチレン袋に袋サイズとほぼ同じ大きさに切断した羊毛試料布を入れ、所定の染色浴比となるように調温しておいた染料溶液を投入し、恒温槽で水平を保つように静置させて行った。

初期染色速度の立ち上がり勾配は、pPDA/5AOC および pAP/5AOC のいずれの染色系でも浴比にかかわらず一定である。このことは繊維表面でのロイコ体濃度が浴比によって変わらないことを示すものである。また、いずれの系においても、浴比の減少とともに染着量は減少している。これは、浴比が小さい系では被染試料重量に対する酸化重合反応により生成するロイコ体の供給絶対量が染色時間とともに少なくなるためである。

さらに、それぞれの曲線での過酸化水素の分解作用による K/S 値の低下は、pPDA/5AOC 系では浴比 1:50 で認められたのに対し、pAP/5AOC 系では浴比 1:4 でも認められ、pAP/5AOC 系では低浴比においても酸化重合染料の低耐過酸化水素分解性が反映することがわかる。

4. 結論

酸化染料染色において二環体染料を生成するプレカーサー/カップラーの組み合わせを選び、基本となる成分組成水溶液系において羊毛繊維を種々の染色条件にて染色し、染色試料布表面から求められる見かけの染着量-時間曲線から染色挙動を検討した。その結果、以下の知見を得ることができた。

(1) 染浴 pH は繊維表面上での一連の酸化重合反応に大きく影響するだけでなく、過酸化水素の解離にも関与し、染浴 pH が高くなるほどパーヒドロキシアニオンによる収着酸化染料の酸化分解量を増大させた。

(2) 繊維表面上での酸化重合反応には過酸化水素の酸化効果が高く、初期染色速度は過酸化水素の増加とともに増大するが、反応生成物 (ロイコ体および酸化染料) の分解にも作用し、長時間染色では見かけの染着量を低下させた。

(3) 染色温度が高くなるにしたがい酸化重合反応速度は増大する一方、分解反応も増大することがわかった。

(4) pAP/5AOC 系では低浴比条件においても酸化重合染料の耐過酸化水素分解性が反映する結果が得られた。

以上の結果を総合すると、羊毛繊維への酸化染料の染着は、繊維表面における一連の酸化重合反応と繊維表面で生成したイミン体あるいはロイコ体および繊維に収着した酸化染料の酸化分解反応が関与した挙動であり、この 2 つの反応の寄与率により K/S 値が決定されることが明らかとなった。さらに、これらの反応の寄与率は染浴 pH、過酸化水素濃度および温度等の染色条件によって変動するが、それらの関係について明らかにすることができた。

第 2 節 表面反射率曲線および L*a*b*表色系による検討

1. 緒言

第 1 節で酸化染料中間体濃度を同一条件とし、その他の染色条件を変化させて羊毛繊維を染色した場合、得られた染色速度曲線は染色初期速度が直線型に増加する曲線、カーブ型に増加する曲線、さらに長時間染色により染着量が減少する曲線の 3 型に大別することができた。

染着（反応）が自然に生じる現象はマクロから見た場合エネルギーの低い、あるいは乱雑さ（自由度）の高い方向に移動するとした熱力学の法則が前提とされる[17]。ミクロに見ると、ある物質はエネルギーを吸収し、エネルギーが増大となることもあるが、その他物質とのエネルギーとの総和（自由エネルギー）が系全体で減少すれば自然に反応が進行する。つまり、染着現象は液相（染料溶液）と固相（繊維）の 2 相を含む系全体の乱雑さが高くなる方向に進むこととなるが、染料溶液中の染料分子を水和している水分子が溶液中から染料分子を追い出すことで水分子の乱雑さが高く、追い出された染料の乱雑さの低下を打ち消し、系全体の総和を減少させているとして考えられる。とするならば、第 1 節の長時間染色で一旦繊維に収着した染着量が低下する現象は熱力学的には生じない現象である。

染毛剤で黒髪を染毛するとメラニン色素が分解され、茶髪となることから明らかなように、収着した染料も同時に収着した過酸化水素によって分解されていることを示すものである。したがって、酸化染料染色系での染色速度曲線は染料収着の経時変化量から分解消失した染料量が引かれた経時変化量を示す曲線であるといえることができる。

また、通常染色のように同一繊維に同一構造の染料が拡散する場合、繊維表面濃度に応じた一定の関係を反映した染着量となるものの、酸化染料染色では染浴 pH や過酸化水素濃度等の染色条件によって染色初期の立ち上がりが様々な型が得られ（第 1 節）、酸化染料染色においては表面反応で一律の関係が得られていない。この染着現象は繊維表面反応にて酸化重合反応以外の別の反応が生じていることを示唆するものである。

そこで、第 2 節ではその繊維表面での反応について詳細に検討することを目的とし、染色布の“色”を表す反射率曲線および反射率から求められる L*a*b*値を用いて、第 1 節の実験に準じて酸化染料の染色挙動におよぼす染色条件の影響について検討することとした。また、酸化染料染色系での染色性の対比として非酸化型の染料（酸性染料および酸化重合染料）での染色性も併せて検討した。

2. 実験

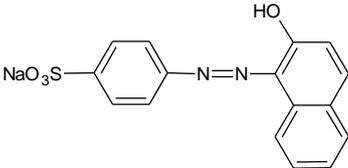
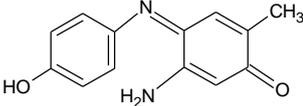
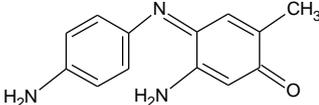
2.1 試料および試薬

羊毛試料には、第 1 節と同様のメリノ羊毛布（クロツツ・ベッケルト・ジャパン社製）を用いた。非酸化型染料として表 1 に示す染料を使用した。酸性染料として C.I.Acid Orange7（オレンジ II）を、酸化重合染料として 2-アミノ-5-メチルインドフェノール (XLII) および 2-アミノ-5-メチルインドアニリン (XXVIII) を使用した。また、酸化染料として酸化染料中間体に第 1 節と同様の東京化成工業株式会社製 pPDA (I), pAP (VI), 5AOC (XIV) を使用した。その他試薬に 25%アンモニア水, 30%過酸化水素水, リン酸水素二ナトリウム, リン酸, メタノールは市販試薬特級を使用した。

2.2 染料溶液の調製

2.2.1 酸性染料（オレンジ II）染料溶液

Table.1 Used dyestuff of non-oxidative type

Acid Dye	Polymerized Oxidative Dye (Disperse Dye)
C.I. Acid Orange 7	2-amino-5-methylindophenol (XLII)
	
	2-amino-5-methylindoaniline (XXVIII)
	

C.I. Acid Orange 7 を 5×10^{-3} mol 精秤し、0.01M (pH8.0) に調製したリン酸水素二ナトリウム緩衝液を加えて全容積を 500mL にした。

2.2.2 酸化重合染料溶液

0.01M の pAP/5AOC および pPDA/5AOC 酸化染料溶液を室温暗所にて 1 ヶ月間、溶液中に存在している酸素により自然酸化させ、析出した結晶をろ過、乾燥させた析出化合物を酸化重合染料 (2-アミノ-5-メチルインドフェノール, 2-アミノ-5-メチルインドアニリン) とした。その酸化重合染料を所定量精秤し、メタノール 40mL を加えて染料を溶解させた。溶解後、0.01M (pH8.0) に調製したリン酸水素二ナトリウム緩衝液を加えて全容積を 200mL に調製した。

2.2.3 酸化染料溶液

pAP/5AOC および pPDA/5AOC 染色系のいずれにおいてもプレカーサーとカップラーの染料中間体組成比が 1:1 (0.001mol:0.001mol) となるよう精秤し、蒸留水 (100mL 弱) を加えて室温にて 30 分間攪拌、溶解させた。溶解後、所定濃度に調製した過酸化水素水溶液 (100mL) を混合し、アンモニア水を用いて染浴 pH を所定の pH に調整後、蒸留水を加え全容積を 200mL に調製した溶液を染色溶液とした。

2.3 染色方法

三角フラスコに調製した染料溶液 25mL を入れ、30°C 恒温槽にて染液を 10 分間調温後、予め沸騰水で膨潤させた羊毛試料布 0.5g を染料溶液に投入し、10, 20, 30, 40, 60, 120 分静置状態にて浸漬処理した。処理後、染色試料を取り出し、蒸留水で 1 分間洗浄後、再度 1 分間蒸留水で洗浄し、常温で自然乾燥させた。

2.4 染色試料布の表面反射率測定

同時測光方式分光式色差計 SQ-2000(日本電色工業株式会社)を用いて染色試料布表面の反射率を測定した。さらに、反射率より CIE L*a*b*値を算出した。

3. 結果

3.1 非酸化型染料染色布の色変化

染色羊毛布の反射率曲線およびそれより求めた L*a*b*値が、染色時間とともにどのような変化をしているか基本的知見を得るため、分子量の小さい代表的な酸性染料であるオレンジⅡと酸化重合染料である 2-アミノ-5-メチルインドフェノール (XLII) と 2-アミノ-5-メチルインドアニリン (XXVIII) を用いて実験を行った。

3.1.1 オレンジⅡによる染色

図 7 は染料濃度 $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, pH8.0 に調製したオレンジⅡ染料溶液で、温度 30°C, 所定時間染色した染色布の反射率曲線とその反射率より求めた染色時間毎の色度および色調を色度図 (a^* , b^*) と色調図 (L^* , C^*) で示したものである。

まず、染色布の反射率曲線 (図 7 (A)) は、染色時間とともに 380~580nm の波長域にオレンジⅡによる吸収が現れ、480nm を最大吸収波長 (λ_{max}) とする曲線となり、580nm 以上の長波長域の反射率は染色時間にかかわらず一定値を示した。

次に、色度図 (図 7 (B)) であるが、色度図の原点 (0, 0) と 10 分処理布および 120 分処理布とを結ぶ直線は異なり、若干色相に差が認められるが、これは基質である羊毛試料布がもともと着色しているためである。そこで、未染色羊毛布の色度値 (-1.63, 8.18) と各染色布の色度値との関係を見てみると、染色布の色度値は未染色布のそれから染色時間とともに直線関係を保ちながら大きくなることが確認できる。一方、色調図 (図 7 (C)) でも、色度図と同様に各染色布の色調値は未染色布の色調値 (84.6, 8.3) から直線関係を保ちながら変化している。

3.1.2 酸化重合染料による染色

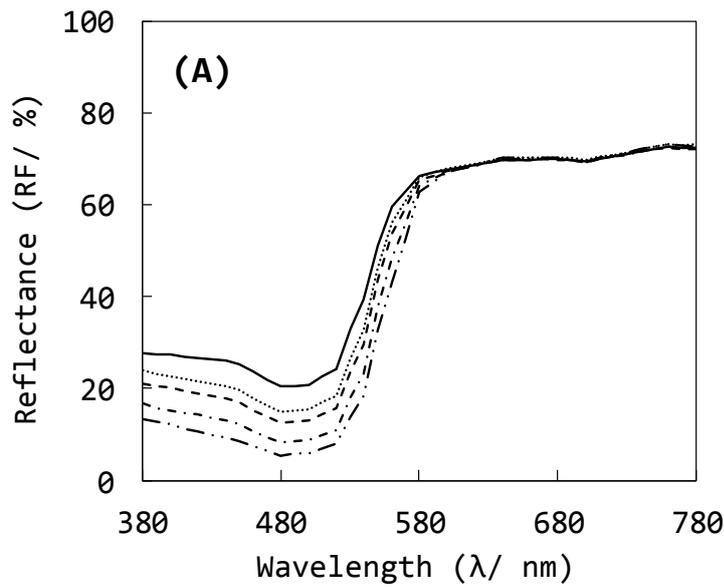
次に、酸化重合染料 (二環体染料) である 2-アミノ-5-メチルインドフェノール (XLII) および 2-アミノ-5-メチルインドアニリン (XXVIII) 染料溶液で染色した染色布の色変化について検討した。

図 8 に酸化重合染料濃度 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ および $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, pH8.35 とした酸化重合染料溶液で染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を示した。

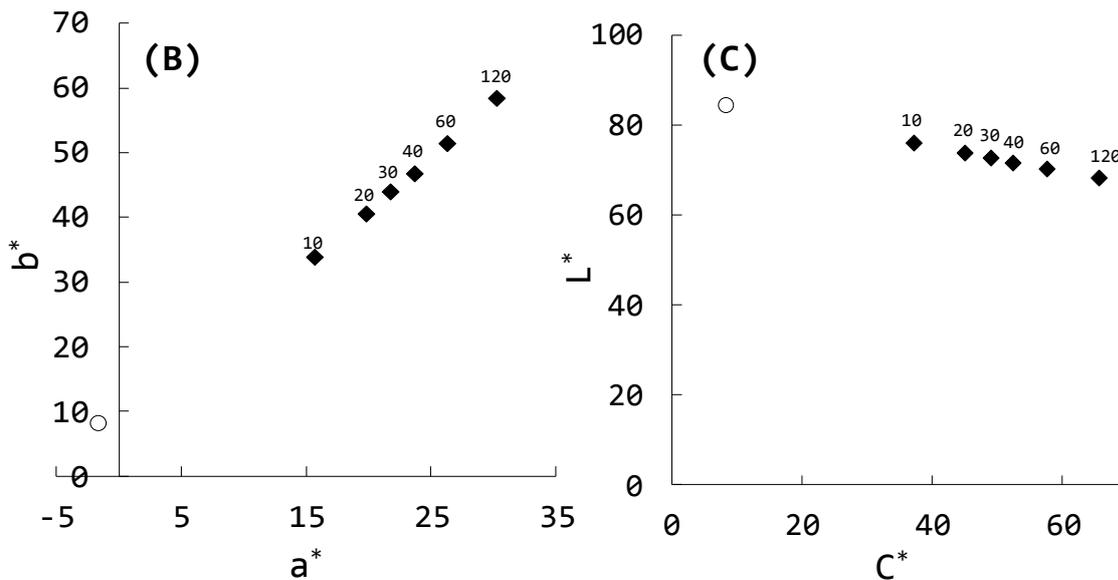
まず、2-アミノ-5-メチルインドフェノールによる染色布であるが (図 8 (A)), $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ での染色では 380~620nm で染料の吸収が現れ、480nm を λ_{max} とする曲線となり、620nm 以上の長波長域では、オレンジⅡの染色と同様、染色時間にかかわらず反射率は一定の値を示した。しかし、染料濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ での染色布の曲線は、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ でのそれらと比べ吸収波長域の広がりが見られ、特に 560~700nm 域での反射率が低下した曲線となった。

同様に、2-アミノ-5-メチルインドアニリンによる染色布においても (図 8 (B)), 高濃度 ($1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$) での染色布の曲線は低濃度 ($1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) でのそれらと比べ、よりブロード (平坦) な曲線となっている。

次に、2-アミノ-5-メチルインドフェノールおよび 2-アミノ-5-メチルインドアニリン染色系での色度および色調変化について、反射率より求めた染色時間毎の色度および色調を図 9 に示した。なお、色度図 (図 9 (A)) および色調図 (図 9 (B)) には、染料濃度 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ で染色した結果も併記した。



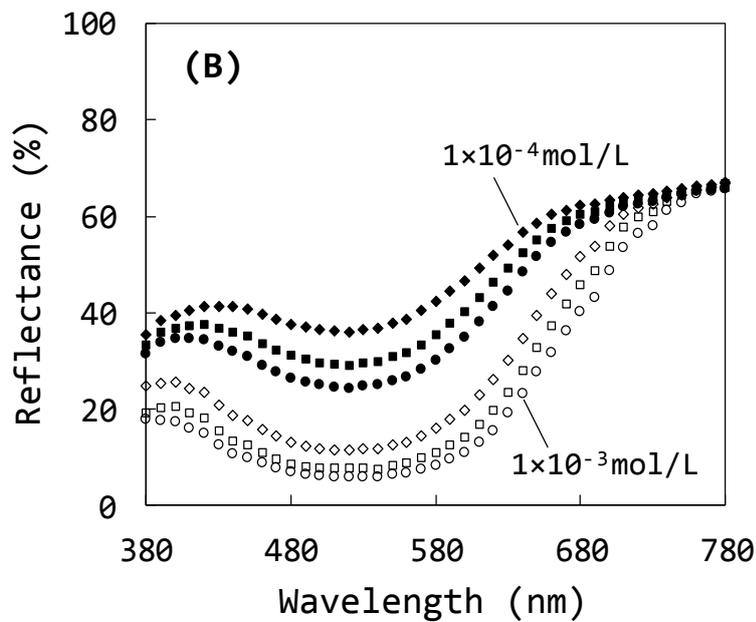
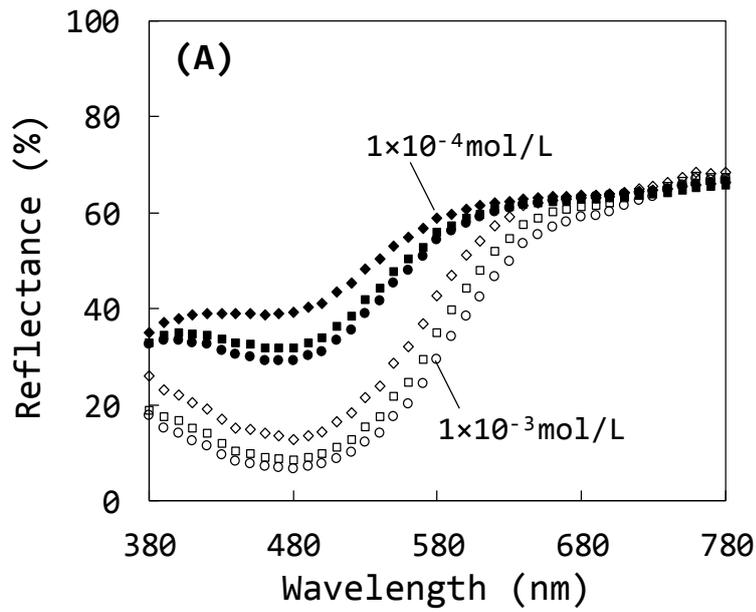
Dyeing time (minutes); 10 (—), 20 (···), 30 (---), 60 (-·-·-), 120 (- - - -)



o: intact wool fabric, ◆: dyed wool fabric,
Roman numerals in figures: dyeing time

Fig.7 Plots of reflectance (RF) versus wavelength (λ) (A) and the color changes in an a^*b^* diagram (B) and a L^*C^* diagram(C) for the wool fabrics dyed at the different dyeing times with C.I.Acid.Orange 7.

[Dyeing condition : dye concentration ; 1×10^{-2} mol/L, dye bath pH ; 8.0 , dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:50, dyeing time ; 10, 20, 30, 40, 60, 120 minutes.]

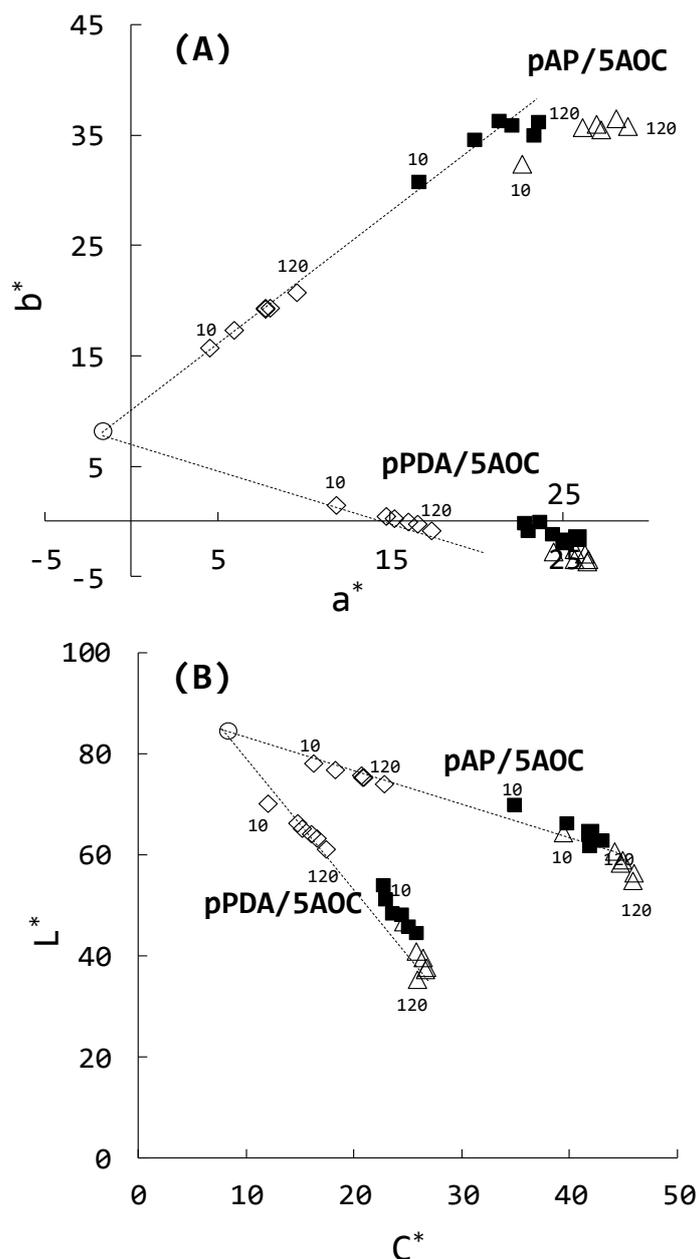


Dyeing time; 10(◆,◇), 30(■,□), 120(●,○)minutes.

Fig. 8 Plots of RF versus λ for the wool fabrics dyed at the different dyeing times with 2-amino-5-methylindophenol (A) and 2-amino-5-methylindoaniline (B).

[Dyeing condition : methanol ; 20%, dye bath pH ; 8.35, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50, dyeing time ; 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

まず2-アミノ-5-メチルインドフェノールであるが、1 および 5×10^{-4} mol/L で染色した染色布の色度値 (図 9 (A)) はオレンジII と同様に、各染色布の値は未処理布の色度値から染色時間とともに直線関



Dye concentration; 1×10^{-4} mol/L (\diamond), 5×10^{-4} mol/L (\blacksquare), 1×10^{-3} mol/L (\triangle)

Fig.9 The color changes in an a^*b^* diagram (A) and a L^*C^* diagram (B) for these dyed wool fabrics with 2-amino-5-methylindophenol and 2-amino-5-methylindoaniline.

[Dyeing condition : methanol ; 20%, dye bath pH ; 8.35, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:50, dyeing time ; 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

係を保ちながら大きくなっている。しかし、 1×10^{-3} mol/L で染色した染色布の色度値はその直線よりズレている。一方、2-アミノ-5-メチルインドアニリンでは、未処理布の色度値から 1×10^{-4} mol/L で染色した染色布とは直線関係にあると見なせば、 5×10^{-4} mol/L と 1×10^{-3} mol/L で染色した染色布の値は

直線から外れていると見なせる。さらに、これらの染色布の色度値は染色時間による変化が小さく色度値 (25, -2) の周辺にかたまっていた。

一方、色調図 (図 9 (B)) であるが、いずれの重合染料においても 1 および $5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ で染色した各染色布の色調値は直線的に変化した。オレンジ II の場合と異なり未染色布の値から直線を引くことはできなかった。また、 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ で染色した染色布の色調値は、低濃度で染色した染色布の直線から低明度側に变化した。

以上のように、酸化重合染料 2-アミノ-5-メチルインドフェノールおよび 2-アミノ-5-メチルインドアニリンによる染色では、染着量が低い場合は、色度および色調変化のいずれもオレンジ II での変化と同様の傾向が見られたものの、染着量が高い場合の染色では、色調において低濃度で染色した染色布の直線から明度が低下するように変化することが確認できた。このような色調変化は、いずれの染色系においても反射率曲線で見られた長波長域での反射率の低下に対応しており、酸化重合染料の染着状態がオレンジ II のそれと異なっていることを示唆している。

3.2 酸化染料染色布の色変化

続いて、本題である H_2O_2 添加酸化染料染色法による染色布の色変化とそれにおよぼす染色条件の影響について検討した。

3.2.1 pH の影響

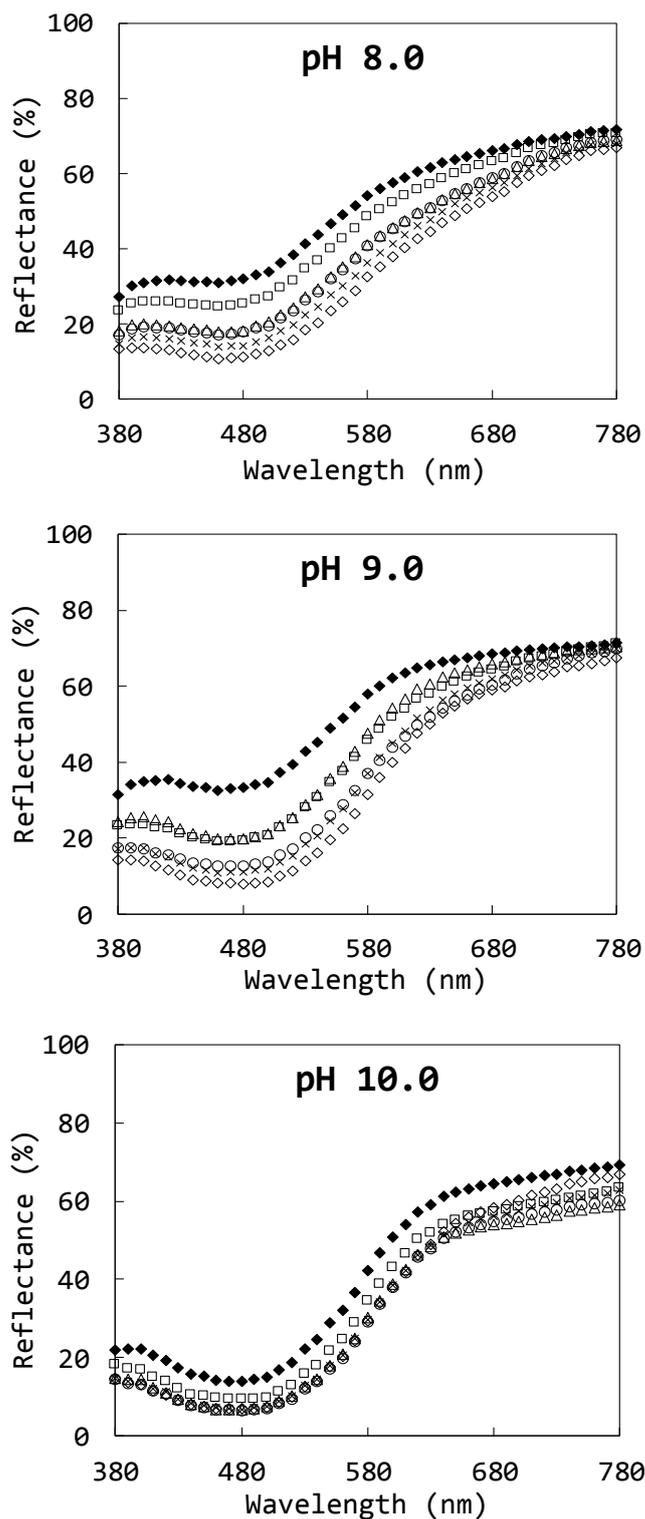
まず、染浴の pH を変化させて染色した場合の色変化について検討した。図 10 および図 11 に染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90mL/L、染色温度 30°C として、pH を 8.0, 9.0, 10.0 と変化させて染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を示した。

まず、pAP/5AOC/ H_2O_2 染色系であるが (図 10)、pH10.0 での染色布では 580nm 以上の長波長域での反射率が一律に低下するが全体的に二環体染料である 2-アミノ-5-メチルインドフェノールでの染色布の反射率曲線 (図 8 (A)) に類似している。それに対して、pH が低くなるほど 600nm 付近の反射率が低下し、ブロードな曲線となっている。

一方、pPDA/5AOC/ H_2O_2 染色系 (図 11) では、pAP/5AOC/ H_2O_2 染色系と比べ明らかに染浴 pH によって反射率曲線は異なっている。酸化重合染料 (二環体染料) である 2-アミノ-5-メチルインドアニリン染色布の反射率曲線 (図 8 (B)) と比較すると、pH10.0 でのそれが最も形状が類似しており、pH が低くなるほどその違いが明らかになっている。この明白な違いは、680nm 以上の長波長域の反射率の低下に見られる。

次に、各染色布の色度および色調変化を求め図 12 に示した。まず、色度図 (図 12 (A)) であるが、pAP/5AOC/ H_2O_2 染色系では、未染色布の色度値と各染色布のそれらとを結ぶと、一定方向に直線関係を保ちながら色度値は増大する色変化を示したが、pH によって直線の傾きは異なっており、色相に若干の差がみられた。このことは色調図 (図 12 (B)) にも現れ、未処理布からの染色布の色調変化は 2 本の直線で表されている。

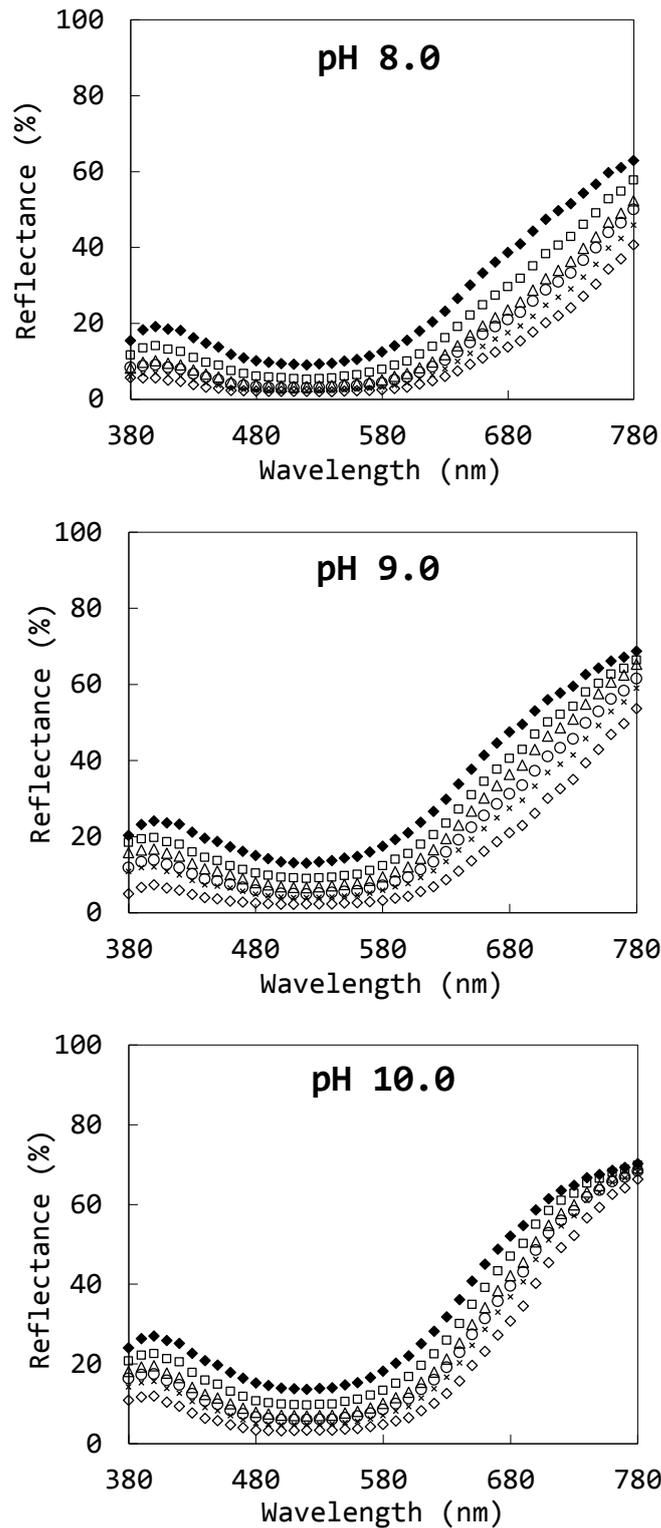
一方、pPDA/5AOC/ H_2O_2 染色系であるが、得られた染色布の色度 (図 12 (A)) は、酸化重合染料である 2-アミノ-5-メチルインドアニリン染色布 (図 9 (A)) と同様に色度 (25, -2) 付近に固まり、pH8.0 での染色布では、長時間 (60 分および 120 分) 染色処理布の値は原点寄りに減少した。これらの現象は色調図 (図 12 (B)) においてより明確に現れ、色度が一定値に固まった pH10.0 および 9.0



Dyeing time; 10(◆), 20(□),30(△), 40(○),60(x), 120(◇)minutes.

Fig.10 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/H₂O₂ system.

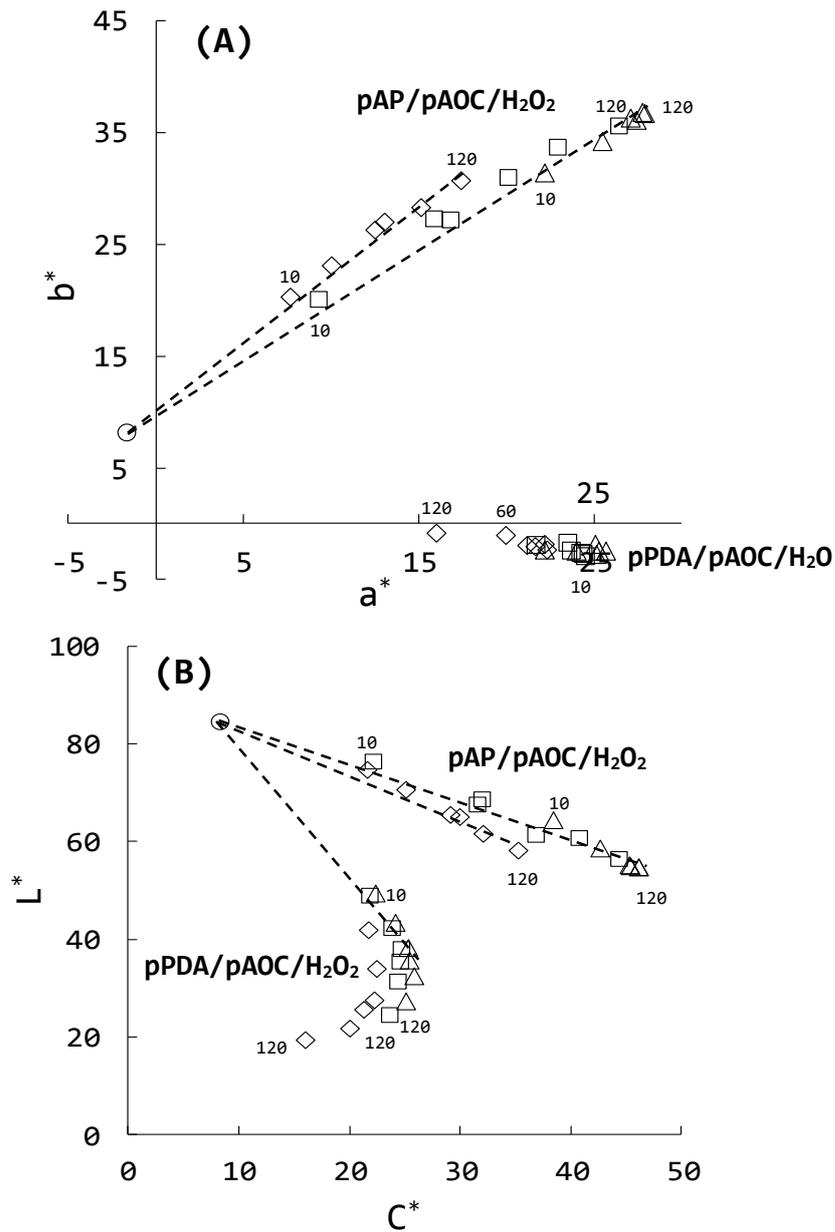
[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50]



Dyeing time; 10(◆), 20(□), 30(△), 40(o), 60(x), 120(◇)minutes.

Fig.11 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pPDA/5AOC/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50]



intact wool fabric(o), pH: 8.0(\diamond), 9.0(\square), 10.0(Δ)

Fig.12 Color changes in an a^*b^* diagram (A) and a L^*C^* diagram (B) of the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/H₂O₂ system and pPDA/5AOC/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50, dyeing time ; 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

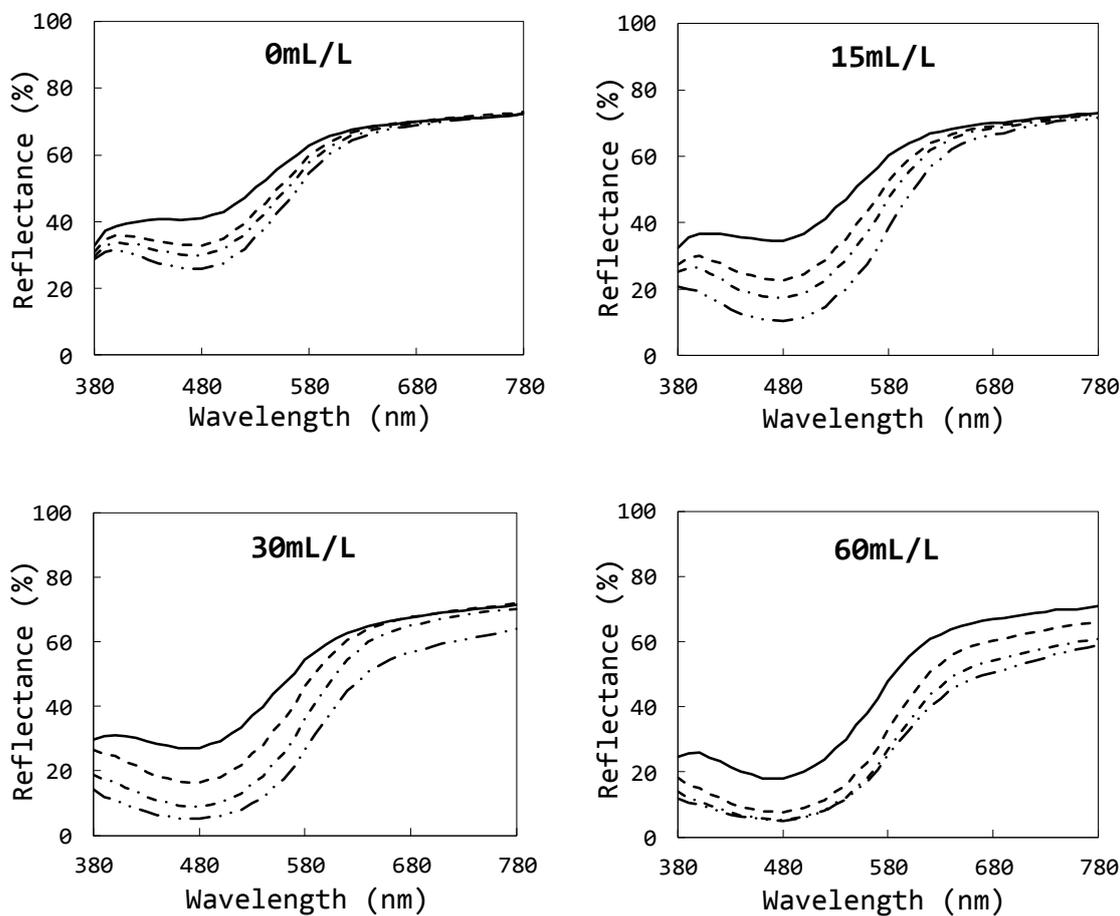
では、未処理布からの直線から明度が低下するように変化し、pH8.0 においては染色時間の増大とともに明度の低下のみならず彩度が大きく低下する挙動が認められた。

以上のように、染浴 pH は染色布を異なった色に染色しており、カップリング反応による酸化染料の染着以外の何らかの現象が並行して起こっていると考えざるを得ない。

3.2.2 過酸化水素濃度の影響

これまでの結果より明らかなように、染浴 pH により染色布の色が異なるが、その中でも pH10.0 の染色布の反射率曲線は酸化重合染料により染色した染色布のそれと類似しており、pH10.0 での染色では繊維に染着する色素は主に水溶液中で生成した酸化重合染料と同一染料であると考えられる。そこで、以下では染浴 pH を 10.0 として、その他の条件の影響を検討することとした。

まず、 H_2O_2 添加濃度 (0mL/L~90mL/L) の影響について染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, pH10.0 として様々な H_2O_2 濃度で染色した pAP/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布および pPDA/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の色変化を調べた。



Dyeing time; 10(—), 30(---), 60(-.-), 120(-.-.-) minutes

Fig.13 Concentration dependence of H_2O_2 on the shape of RF- λ curve of the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/ H_2O_2 system.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:50.]

図 13 および図 14 に H_2O_2 無添加 (H_2O_2 濃度 0mL/L) での反射率曲線と所定量の H_2O_2 を添加して染色した染色布の反射率曲線を示した。

図から明らかなように、 H_2O_2 無添加系での反射率曲線と pAP/5AOC/ H_2O_2 系では 30mL/L, pPDA/5AOC/ H_2O_2 系では 5mL/L 添加した染色布のそれとは明らかに異なっており、 H_2O_2 が関与する酸化重合反応では単一のカップリング反応以外の反応が起こっていることを示している。

また、図 15 には、 H_2O_2 濃度を 5mL/L~90mL/L まで変化させて染色した pAP/pAOC/ H_2O_2 酸化染料染色布および pPDA/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の色度および色調変化を示したが、pAP/5AOC および pPDA/5AOC のいずれの染色系においても、染色布の色度値 (図 15 (A)) および色調値 (図 15 (B)) と未処理布のそれらの値との関係は、図 9 に示した酸化重合染料による染色布でみられた関係と一致しており、染着量が高くなると酸化重合染料で染色した場合とほぼ同様の染着挙動を示すもの

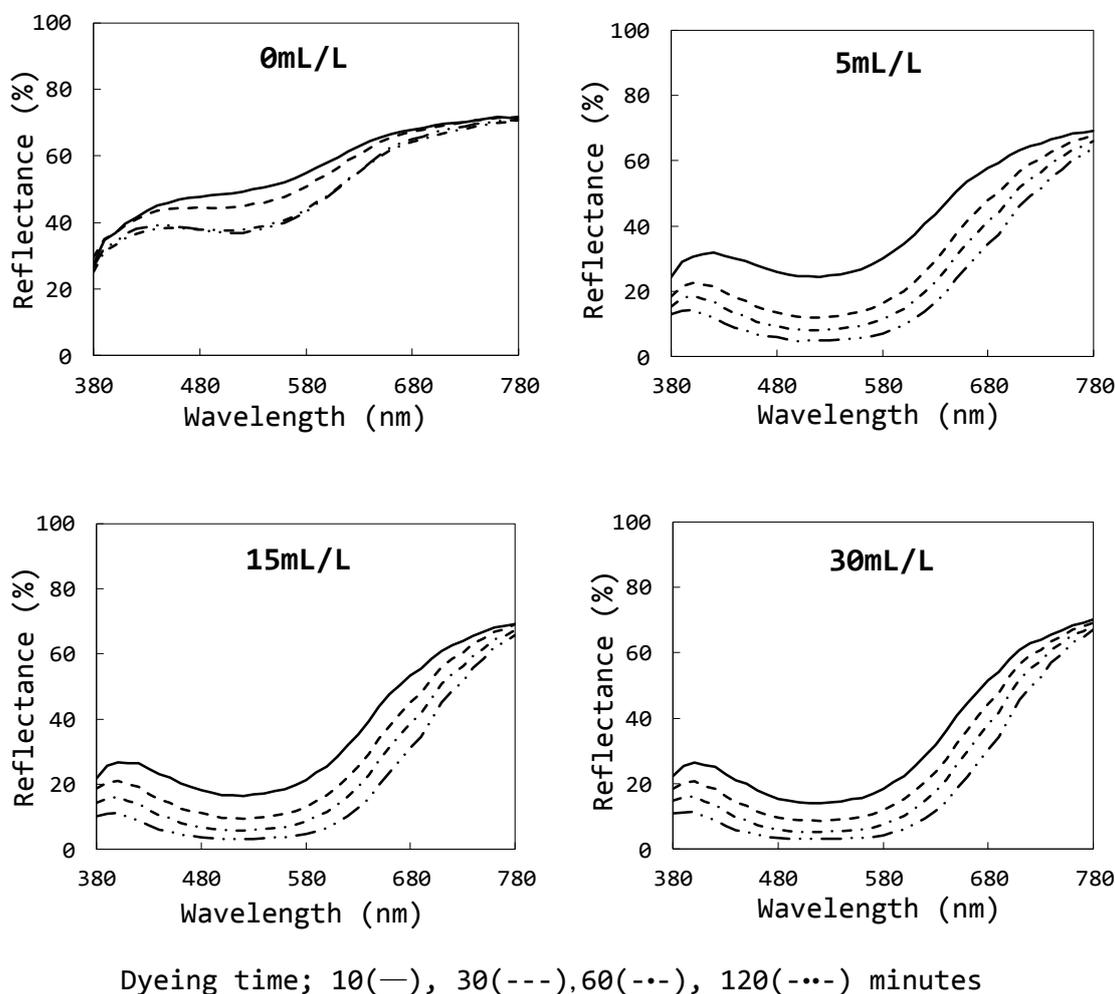
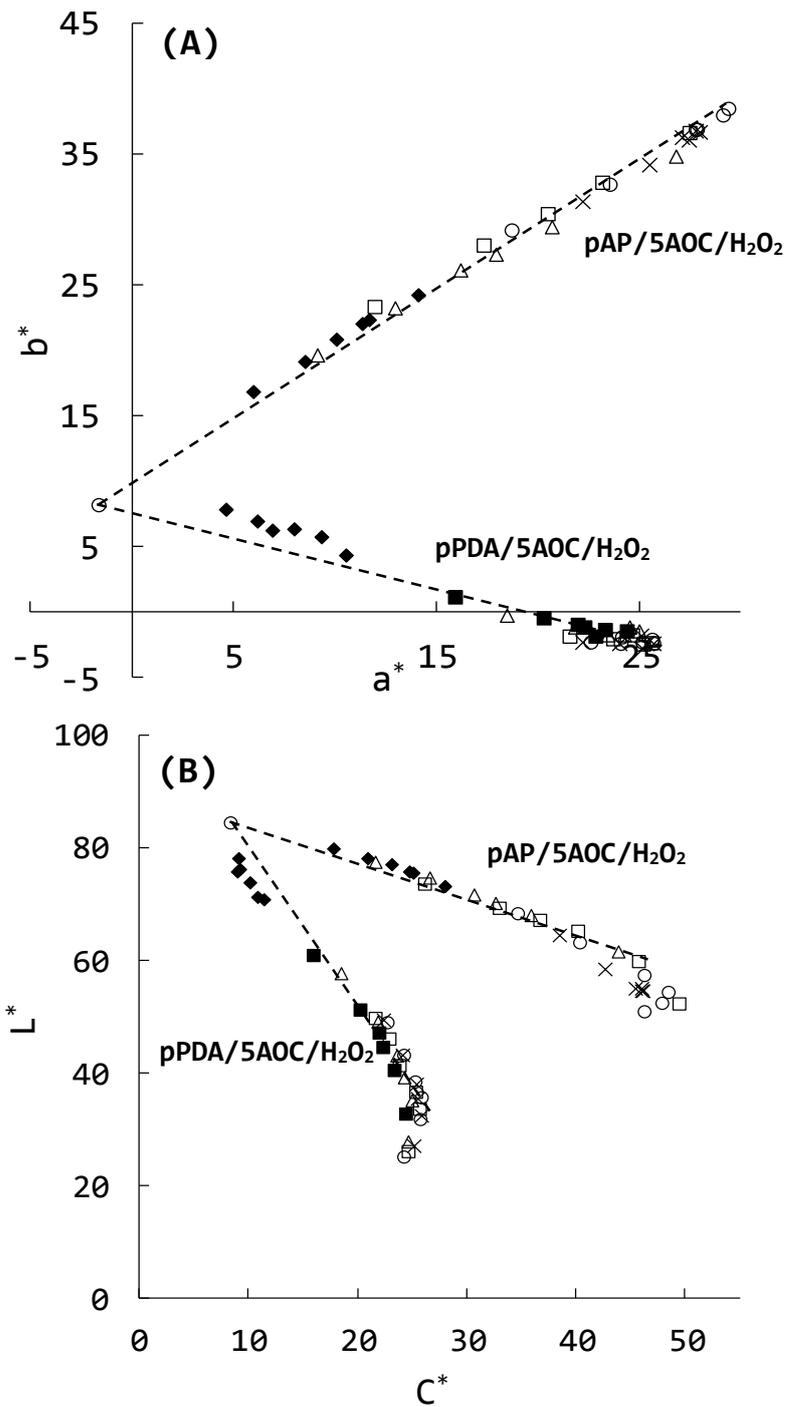


Fig. 14 Concentration dependence of H_2O_2 on the shape of RF- λ curve of the wool fabric dyed at the different dyeing times with pPDA/5AOC/ H_2O_2 system.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:50.]



intact wool fabric (●)

H₂O₂ added; 0mL/L(◆), 5mL/L(■), 15mL/L(△), 30mL/L(□), 60mL/L(○), 90mL/L(x)

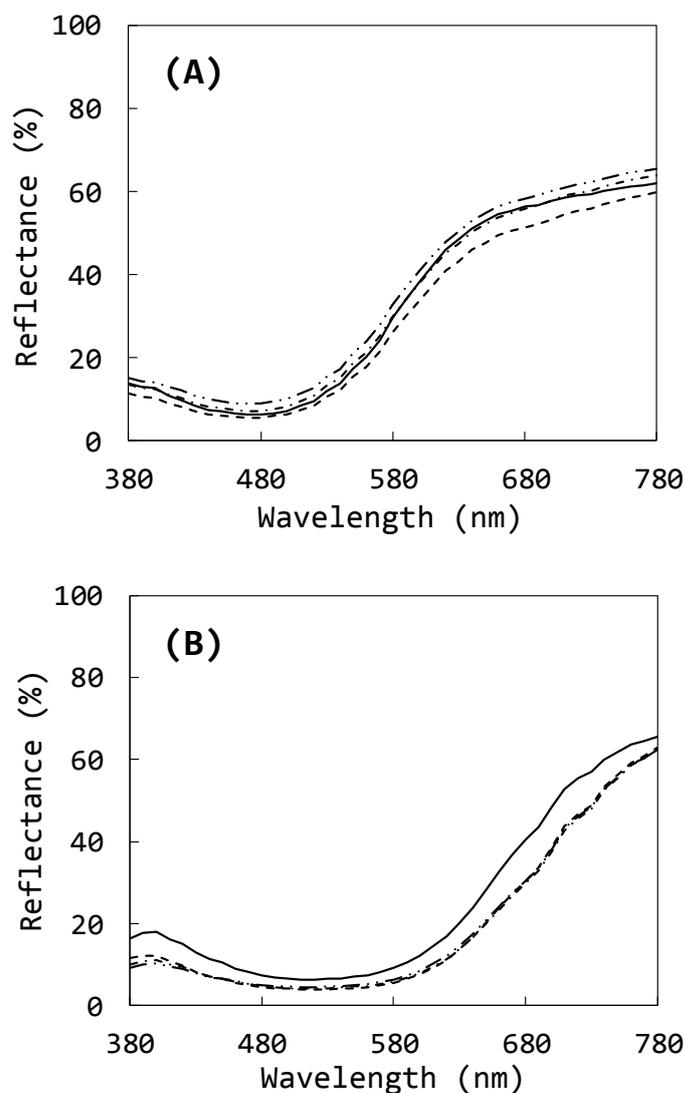
Fig.15 Concentration dependence of H₂O₂ on color changes in an a*b* diagram(A) and a L*C* diagram(B), respectively, for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/H₂O₂ system and pPDA/5AOC/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50, dyeing time ; 10, 20, 30, 40, 60, 120 minutes.]

と考えられた.

3.2.4 染色温度の影響

続いて, 染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, H_2O_2 濃度 90 mL/L , $\text{pH} 10.0$ とし温度 50°C で染色した pAP/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布および pPDA/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の反射率曲線を図 16 に示す.



Dyeing time; 10(—), 30(---), 60(-.-), 120(-.-.-) minutes.

Fig.16 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/ H_2O_2 system(A) and pPDA/5AOC/ H_2O_2 system(B).

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90 mL/L , dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 50°C , liquor ratio ; 1:50.]

得られた反射率曲線は図 10 および図 11 に示した 90mL/L の曲線と比べると、pAP/5AOC および pPDA/5AOC のいずれの染色系ともに曲線形状はほとんど変わらず、染色温度は染色布の色に影響をおよぼしていないことがわかる。ただし、30℃と比べ重合反応速度が速く 10 分でほぼ飽和に達し、時間が長くなるにしたがって重合反応あるいは染着過程で生成した酸化染料が分解されて全波長域の反射が増加するようである。

3.2.5 染色浴比の影響

次に、染色浴比条件の影響について、図 17 および図 18 に染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90mL/L、温度 30℃、染浴 pH を 10.0 とし、染色浴比を 1:4、1:6 および 1:10 で染色した pAP/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布および pPDA/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の反射率曲線を示した。また、図 19 に染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90mL/L、染色温度 50℃、染浴 pH を 10.0 とし、浴比を 1:4、1:6 および 1:10 で染色した pPDA/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の反射率曲線を示した。

pAP/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の反射率曲線（図 17）は、1:50 で染色した染色布のそれ（図 10）と比較すると、長波長域での反射率の低下は認められず、酸化重合染料での染色布の曲線とほぼ一致していることがわかる。このことは、 H_2O_2 濃度が高い系であっても、浴比が小さい場合は pAP/5AOC のカップリング反応による酸化染料の染着が主として起こっていることを示している。それに対して、浴比 1:4 で染色した pPDA/5AOC/ H_2O_2 酸化染料染色布（図 18）では、1:50 で染色した染色布のそれ（図 11）とほとんど変わらなかったことから、染色浴比にかかわらず pPDA/5AOC のカップリング反応以外の反応も同時に進行しているものと考えられた。また、染色温度を 50℃として染色した染色布の反射率曲線（図 19）においても曲線形状に大きな差は認められず、染着染料に染色温度および染色浴比の影響はないことが示唆される。

4. 考察

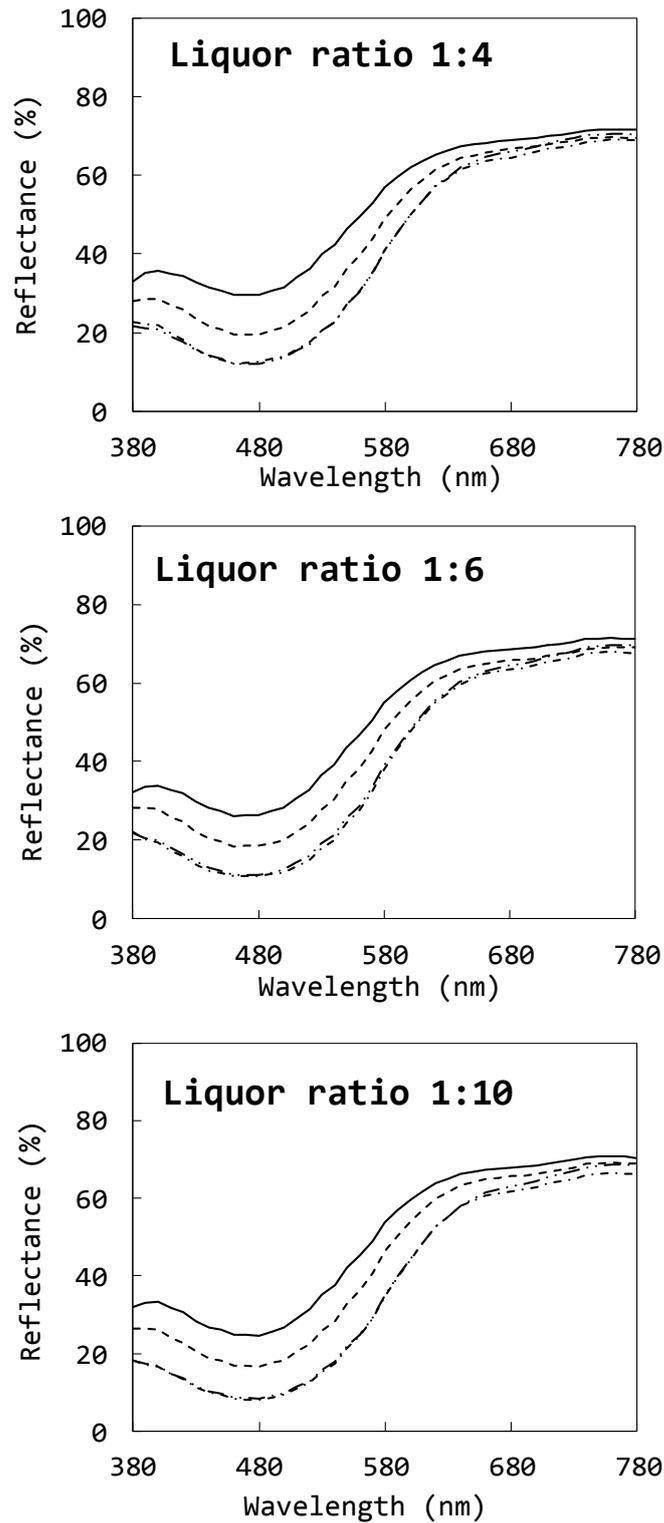
4.1 染着染料の会合の影響

H_2O_2 添加酸化染料染色による染色布の色変化とそれにおよぼす染色条件の影響について検討するにあたり、酸性染料であるオレンジ II とあらかじめ重合させた酸化重合染料による染色布の色変化について調べた。その結果、染着量が高いところで、酸化重合染料の色調変化がオレンジ II のそれと異なっていることを見出し、染着挙動に違いがあることが示唆された。この違いであるが、オレンジ II は易水溶性染料であるのに対して、酸化重合染料は難水溶性染料であることから、染料の会合のし易さに原因があるものと考えられる。すなわち、酸化重合染料で見られた染着量の増大にともなう反射率曲線のブロード化は染着した染料の多分子会合体による光吸収特性の変化が原因であると推察される。

それに対して、本題である H_2O_2 添加酸化染料染色による染色布の色変化は染色条件により影響を受けて、酸化重合染料染色布の反射率曲線とは形状の異なる反射率曲線を描くことが見出された。特に、染浴 pH の影響が顕著であり、pH8.0 での染色布の曲線は染料の会合による光吸収特性では説明がつかない全く別の形状を示した。ここでは、この現象に焦点を当て、以下に考察する。

4.2 プレカーサーの自己重合酸化染料の影響

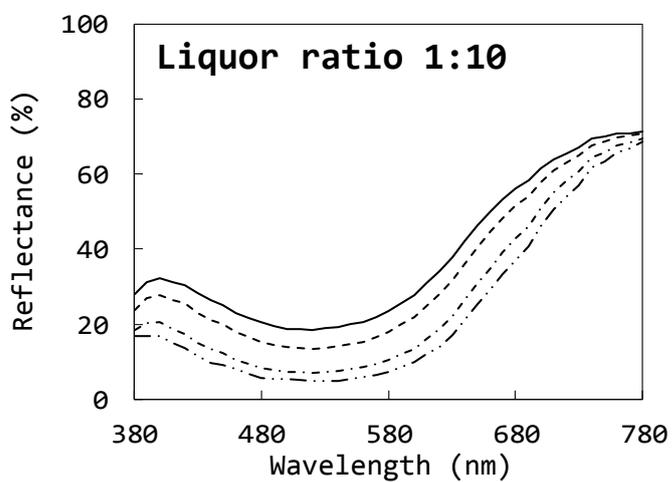
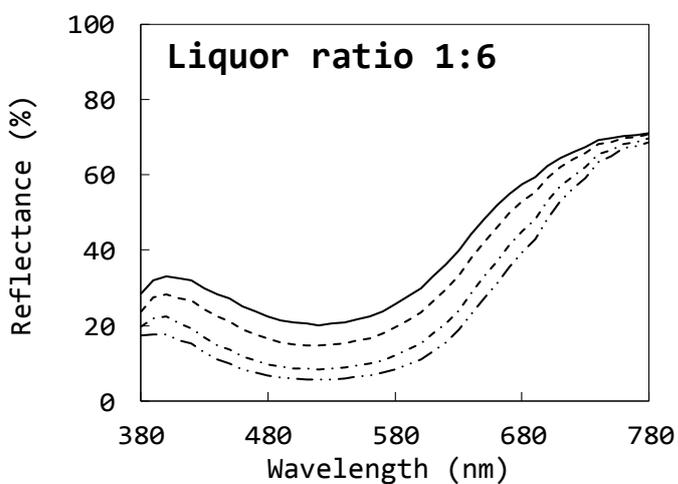
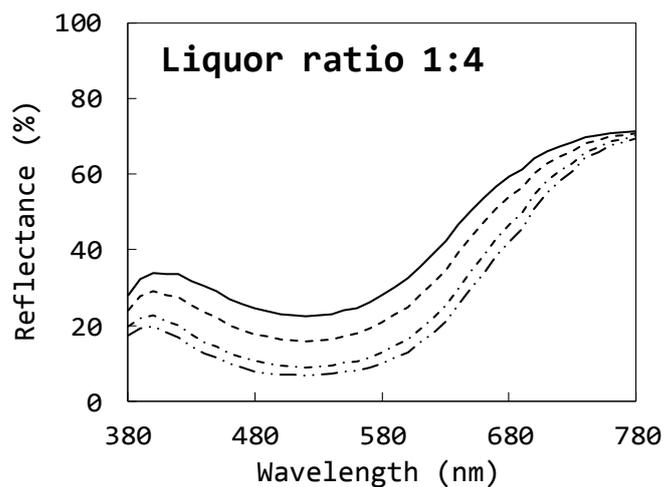
J.F.Corbett ら[18]は、pAP/5AOC/ H_2O_2 および pPDA/5AOC/ H_2O_2 混合溶液 (pH8.0~10.0) での反応では、プレカーサーである pAP あるいは pPDA は自己重合反応よりもカップラーである 5AOC と優先的にカップリング反応し二環体酸化染料 (2-アミノ-5-メチルインドフェノール, 2-アミノ-5-メチ



Dyeing time; 5(—), 10(---),30(---), 60(---) minutes.

Fig.17 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/H₂O₂ system.

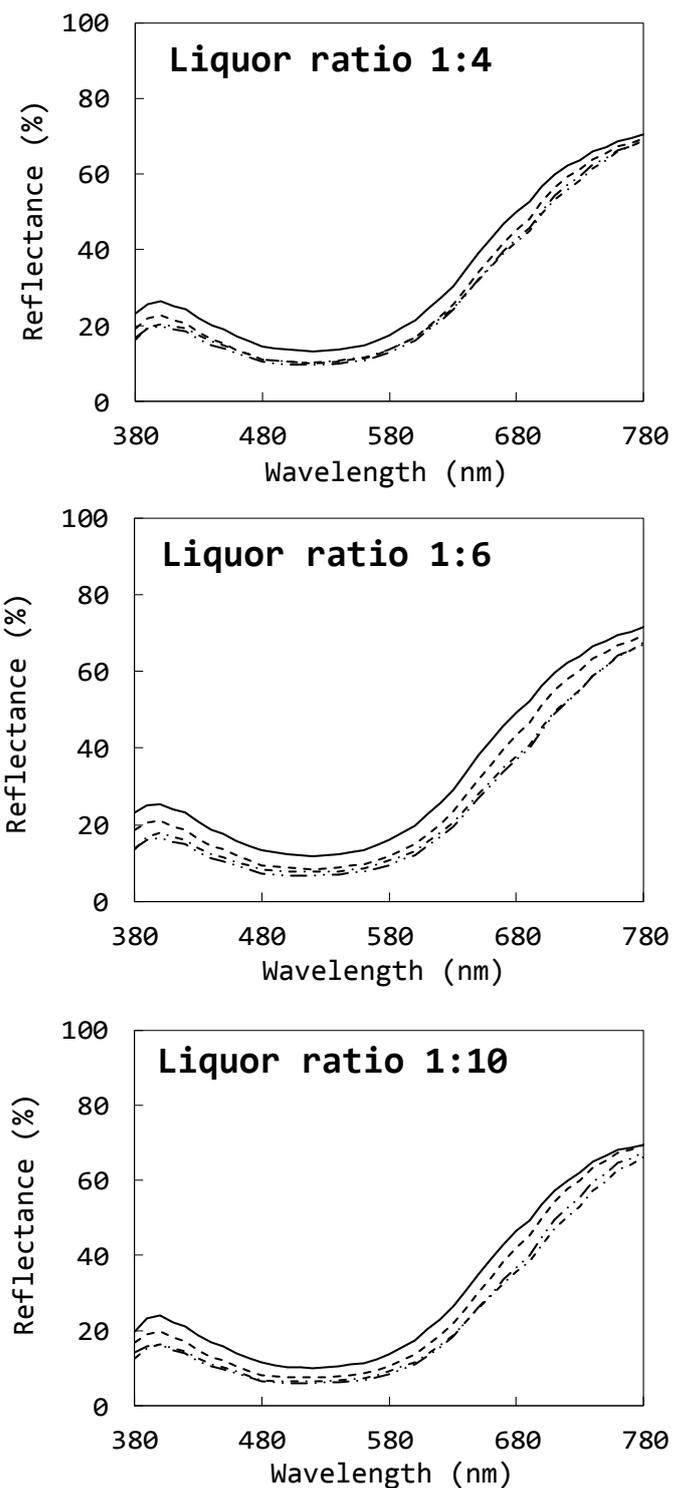
[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90 mL/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C.]



Dyeing time; 5(—), 10(---), 30(---), 60(----) minutes.

Fig.18 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pPDA/5AOC/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90 mL/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C.]



Dyeing time; 5(—), 10(---),30(-.-), 60(-.-.-) minutes.

Fig.19 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pPDA/5AOC/H₂O₂ system at 50°C.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90 mL/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 50°C.]

ルインドアニリン) を生成することを報告している。実際、pH8.0, 9.0 および 10.0 で H_2O_2 により重合反応させた溶液の可視スペクトルを比較したところ同一形状のスペクトルが得られており、二環体酸化染料以外の色素化合物の生成は認められなかった。

これらの実験事実を踏まえると、pAP/5AOC/ H_2O_2 および pPDA/5AOC/ H_2O_2 染色系においては二環体酸化染料以外の色素化合物が染着しないと考えられる。しかし、図 10 および図 11 に示した反射率曲線は二環体酸化染料のみのそれ (図 8) とは明らかに異なっており、pH8.0~10.0 の溶液中では起こらない反応による色素化合物が吸着していると考えざるを得ない。考えられる色素化合物としては、酸化染料の酸化分解物[15, 16]と溶液中ではほとんど反応が起こらないプレカーサー成分の自己酸化重合染料[18]が考えられる。

まず、酸化染料の酸化分解物であるが、図 16 に示した 50°Cでの染色では、重合反応あるいは染着過程で生成した酸化染料が分解していることが示唆されたが、この際の染色布の反射率曲線には 30°Cで染色した染色布の反射率曲線 (図 10 および図 11) のような長波長域での反射率の低下は認められない。このことから、二環体酸化染料以外の色素化合物は酸化染料の酸化分解物ではないと考えることができる。

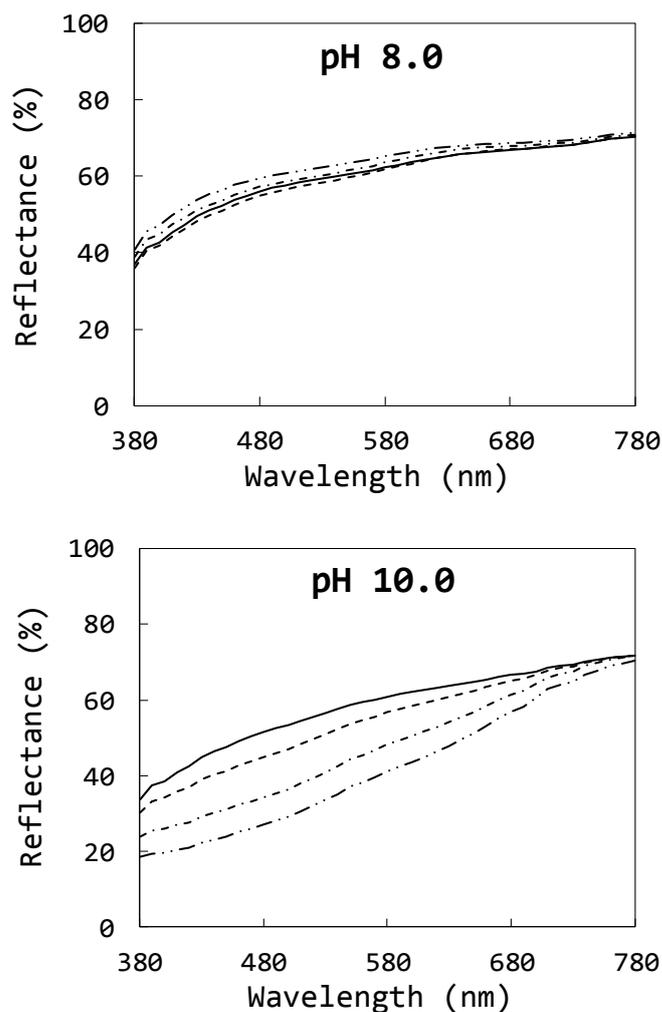
次に、プレカーサー成分の自己酸化重合化合物であるが、図 20 および図 21 に pAP/ H_2O_2 および pPDA/ H_2O_2 染色系において染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, H_2O_2 濃度 90mL/L, 染色温度 30°C, pH8.0 および 10.0 で染色した染色布の反射率曲線を示した。

まず、pAP/ H_2O_2 系での pAP の自己酸化重合反応であるが (図 20), pH8.0 では特定吸収波長を持たないブロードな反射率曲線を描いたのに対し、pH10.0 では未処理布の曲線とほとんど変わらない曲線となっている。このことから、pAP は pH8.0 では自己酸化重合により染料を生成するが、pH10.0 ではほとんど生成しないことがわかる。

ここまでの議論では、pH10.0 での pAP/5AOC/ H_2O_2 染色系では二環体酸化染料である 2-アミノ-5-メチルインドフェノールのみの染着と考えることができるが、図13に示した H_2O_2 を 30mL/L 以上添加した染色系での表面反射率が低下する現象は説明できない。しかし、これに関連する現象として、インド型染料が過酸化水素の酸化作用により分子内環化反応を生じアジン型染料 (ヒドロキシフェナジン) に変換することが知られており、それにともなう変色が報告されている [15]。インド型染料がアジン型に変換した場合の反射率曲線変化について基本的なデータは持ち合わせていないが、図13に示したように H_2O_2 添加量が増加した系では H_2O_2 の酸化作用が関連していることは確かなことから、染色時間とともに見られた長波長域の反射率の低下は酸化作用により生成したアジン型染料によるものと推察される。

一方、pPDA/ H_2O_2 染色系については図 21 から明らかなように、いずれの pH においてもプレカーサーの自己酸化重合反応するようであり、明確なピークを持たないブロードな曲線を描いた。しかし、pH8.0 と 10.0 での反射率曲線の形状は異なっている。この曲線の差異は 680nm 以上での反射率にあるが、この差異は、図11に示した pPDA/5AOC/ H_2O_2 染色系での pH8.0 と 10.0 での差異とほぼ一致している。これらのことから、pAP/5AOC/ H_2O_2 および pPDA/5AOC/ H_2O_2 染色系のいずれの系でも、二環体酸化染料以外にプレカーサーの自己酸化重合染料が染着していると考えることができる。

ところで、酸化染料中間体/ H_2O_2 染色系によるケラチン繊維の染色機構における酸化重合反応は溶



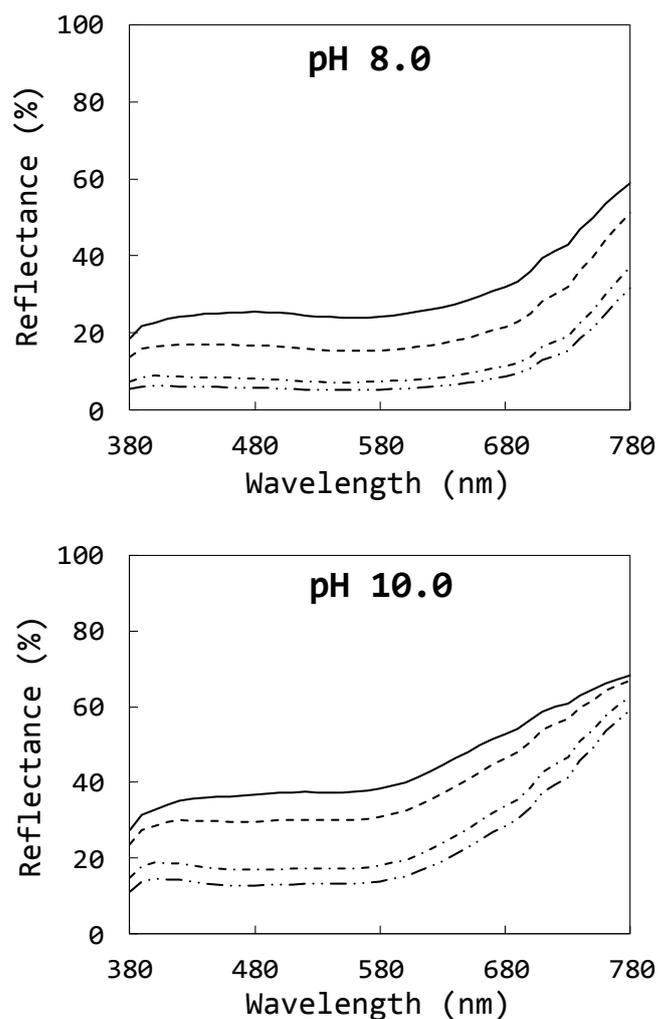
Dyeing time; 5(—), 10(---), 30(-.-), 60(-.-.-) minutes.

Fig.20 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90 mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50.]

液／繊維界面（繊維表面（水力学的）境界層[19]：繊維表面構成分子との相互作用により運動が制約された水分子層）で起こることを報告されている[14]ように、繊維表面境界層での酸化重合反応ではこれまでプレカーサー／カップラー／H₂O₂ 混合溶液中（pH8.0～10.0）ではほとんど反応しない[18]とされてきたプレカーサーの自己酸化重合反応が起こっていることを示すものである。

もし、このようにプレカーサーが自己酸化重合反応するのであれば、この反応は繊維表面への酸化染料中間体の吸着挙動と境界層での pH とによって支配されていることになる。言い換えれば、繊維表面に吸着するプレカーサーとカップラーの組成比を変えると、反応により生じる酸化染料組成比も変わり、染色布の反射率曲線も変わることになる。



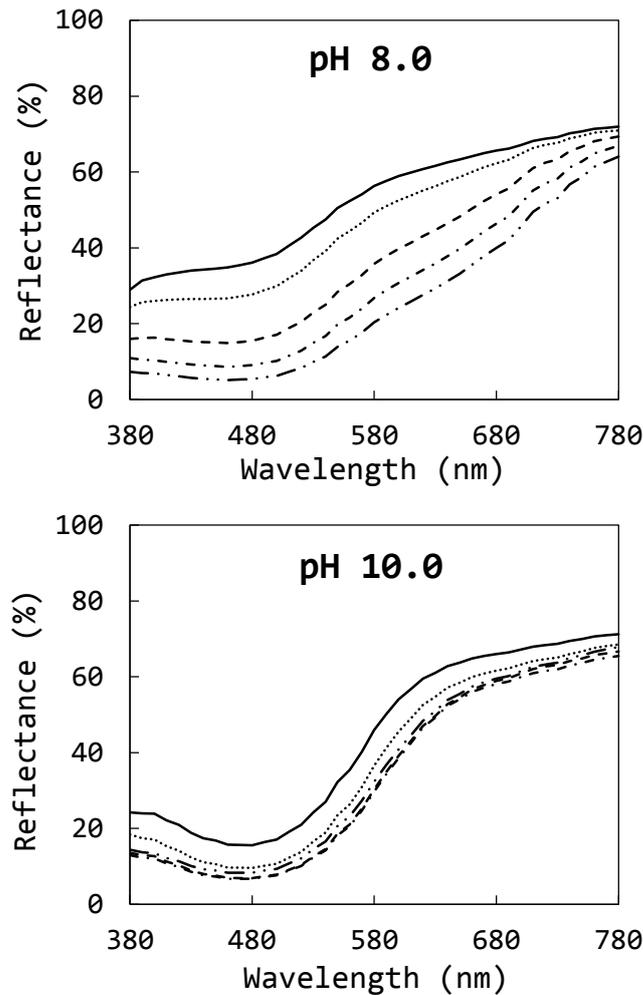
Dyeing time; 5(—), 10(---),30(-.-), 60(-.-.-) minutes.

Fig.21 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pPDA/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 90 mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50.]

ここで、このことを確認するためにプレカーサー/カップラー組成比のみを変え、その他の条件は図 10 および図 11 と同様にして染色を試みた。

まず、pAP/pAOC/H₂O₂ 染色系であるが、既に述べたように pH10.0 では pAP はほとんど自己酸化重合反応しないことから、pAP の混合比を増加すれば、pH8.0 では自己酸化重合化合物の影響が現れ、また、pH10.0 ではほとんど影響が現れないと予想される。図 22 に pAP:5AOC=4:1 (染料中間体濃度 $1 = 5 \times 10^{-3}$ mol/L) として pH8.0 および pH10.0 に調製した染料溶液で染色した染色布の反射率曲線を示したが、予想通り、pH8.0 では pAP:5AOC=1:1 のそれと比べ明らかに 600nm 以上の反射率が低下しブロードな曲線になった。それに対して、pH10.0 では、pAP:5AOC=1:1 のそれと変わらない曲線と



Dyeing time; 5(—), 10(⋯), 30(---), 60(---), 120(----) minutes

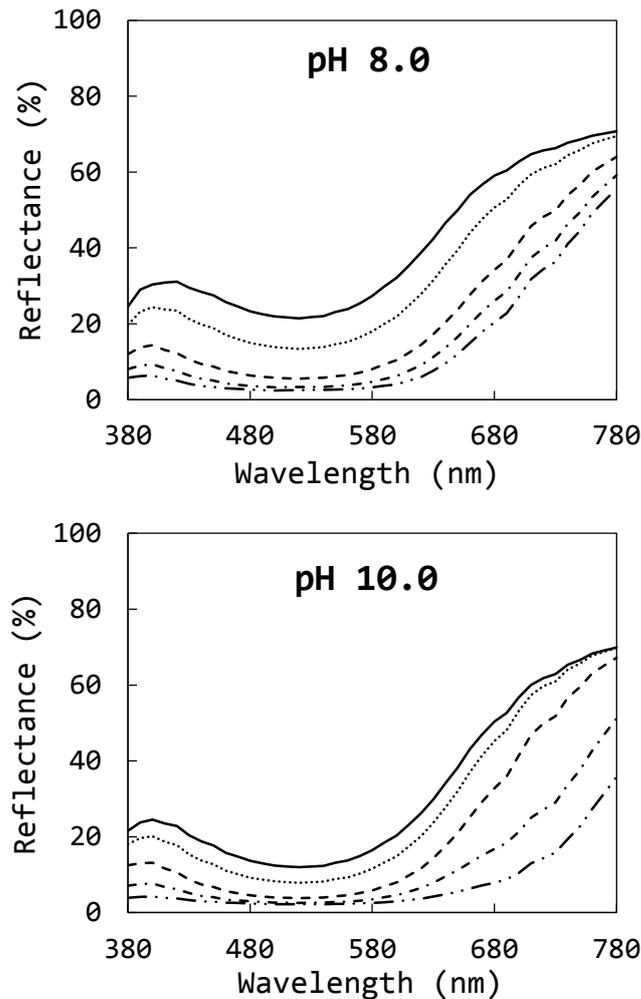
Fig.22 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pAP/5AOC/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye ratio ; pAP:5AOC = 4:1, H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50.]

なった.

一方、pPDA/5AOC/H₂O₂染色系であるが、pH8.0ではpPDAと5AOCのカップリング反応の確率を高くするため5AOCの混合比を増大させpPDA:5AOC=1:4(染料中間体濃度 $1=5 \times 10^{-3}$ mol/L)として、pH10.0では逆にpPDAの自己酸化重合反応が優先するようにpPDA:5AOC=4:1として染色を行った。結果を図23に示したが、予想通りpH8.0では、カップリング反応が優先し、pPDA:5AOC=1:1でみられた長波長域での反射率の低下がかなり抑えられている。それに対して、pH10.0でも、図から明らかのように60分以上の染色時間で680nm以上での反射率の低下が認められ、pH8.0と同様のpPDAの自己酸化重合化合物が生成していることが示された。

以上のように、繊維表面境界層では溶液pHが8.0から10.0の範囲であってもプレカーサーの自己



Dyeing time; 5(—), 10(⋯), 30(---), 60(-.-), 120(-.-.-) minutes

Fig.23 Plots of RF versus λ for the wool fabric dyed at the different dyeing times with pPDA/5AOC/H₂O₂ system.

[Dyeing condition : dye ratio ; pPDA:5AOC = 1:4 (pH8.0), 4:1(pH10.0), H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:50.]

重合反応がプレカーサー混合組成に応じて生じることが確かめられた。

ここで pPDA/5AOC/H₂O₂ 染色系で得られた反射率曲線形状には 680nm 以上の長波長域の反射率の形状が異なる 2 種類の曲線が得られているが、これは繊維表面層の溶液 pH やプレカーサー濃度に依存して pPDA の自己重合反応速度が異なると言える。つまり、pPDA:5AOC=1:1 でみられた (図 11) 染浴 pH10.0 では pPDA の自己重合反応により生成した二環体酸化染料が、pH8.0 では pPDA の自己重合反応により生成した三環体染料が繊維表面層で重合し、染着した結果であると言える。しかし、二環体染料の自己重合 (染浴 pH : 10.0) であっても図 23 に示したようにプレカーサーを多く配合すると pPDA の自己重合反応が進行する確率が高く、図 11 での pH8.0 にみられる三環体染料の反射率曲線に類似する曲線となることがわかる。

4.3 繊維表面境界層での反応機構

では、どうして溶液中ではほとんど反応しないプレカーサーの自己重合反応が起こるのであるのか、このことについて自己重合染料の影響が顕著な pPDA/5AOC 系に対して以下に考察を試みる。

まず、繊維表面境界層での反応の特徴であるが、図 11 に示した pH9.0 で染色した pPDA/5AOC 系染色布の反射率曲線に見ることができる。この図の時間経過による曲線形状の変化から、10 分染色布の曲線はほぼ酸化重合染料 (2-アミノ-5-メチルインドアニリン) で染色した染色布の曲線 (図 8 (B)) と一致するが、その後、自己重合反応による酸化染料の寄与が大きくなっていることが読み取れる。このことは、染色初期は pPDA と 5AOC とのカップリング反応が優先的に生じ、時間経過と共にプレカーサーの自己重合反応により生成する酸化染料の染着が優勢になることを意味している。

ところで、溶液中での反応であるが、染料生成速度の pH 依存性については反応律速段階で働く活性種のイオン性によって説明されてきた[18, 20]。pPDA/5AOC 系の開始反応種は pPDA の酸化体である *p*-ベンゾキノンジイミン (XXI, 遊離塩基) であるが、実際に反応する活性種はその共役酸である *p*-ベンゾキノンジイミニウムイオン (XXII, プロトン化イミン) である。このイミニウムイオンの解離定数 (pKa) は 5.75 であることから、pH が 8.0 から 10.0 の範囲では、このイオン種はマイナーな成分であり、ジミニウムイオンの比率は pH が 1.0 増加することで 1/10 に減少する。一方、5AOC を含めたフェノール系カップラーはフェノキシドイオンが優先的に反応する。これらの解離定数 (pKa) は 10 付近であることから、フェノキシドイオンの存在比は、溶液 pH が 8.0 から 9.0 の範囲では、pH が増加することで 10 倍ずつ高くなる。このように、ジミニウムイオンおよびフェノキシドイオンの存在比の関係は溶液 pH が 8.0 から 10.0 の範囲では逆の関係にある。そのため、pPDA と 5AOC とのカップリング反応によるインドアニリン染料の生成割合は pH8.0 から 9.0 の範囲では、浴 pH の増加とともにわずかに減少するが、pH が 9.0 以上では著しく減少することになる。

この事実を踏まえ、図 11 の pH8.0 と 10.0 での染色時間 10 分の 520nm の反射率を比較すると、pH8.0 での反射率の方が pH10.0 でのそれより低く、カップリング反応によるインドアニリンの生成速度が大きくなっていることがわかる。このことから、染色初期では溶液中での溶液 pH と反応速度との関係が当てはまっていると考えることができる。しかし、染色時間が長くなるに従いプレカーサーの自己重合酸化染料の染着が優勢となる。特に、pH が低い系ほど自己重合染料の染着がより優勢となっている。すなわち、染色時間が長くなるにしたがい境界層内溶液環境が変化し、染色初期環境では反応しない *p*-ベンゾキノンジイミニウムイオンと pPDA のカップリング (自己重合反応) による酸化染料が生成したことになる。

ところで、このカップリング反応により生成する主な酸化染料はバンドロスキーベースである[20]が、その生成速度はインドアニリンの生成速度と同様に pH が増加するにつれて減少する。しかし、Corbett[20, 21]は、溶液 pH が 5.0 から 8.0 の範囲ではイミニウムイオンとジアミンのカップリング反応によるバンドロスキーベース生成速度は通常の分光学的な測定が不可能なほど速く、一方、pH8.0 以下ではフェノキシドイオンはわずかに存在するだけとなるためインドアニリンはほとんど生成しないことを報告している。

以上のことを総合すると、境界層内溶液環境の変化として、最も可能性の高い変化は境界層の溶液 pH の変化が考えられる。酸化染料中間体の過酸化水素による酸化重合反応系では、酸化反応にともな

い水素イオンも反応物として生成する。実際、本実験では溶液の pH 調整はアンモニア水のみで行っており、染色後の残浴の pH は低下している。例えば、pH8.0（アンモニア水のみで調整）の場合、染色時間とともに残浴の pH は 7.9~7.7 付近まで低下した。境界層内溶液はバルク溶液に比べ組成分子の運動性が制約された溶液である。したがって、酸化重合反応の進行とともに水分子が繊維表面に束縛しており、生成したヒドロニウムイオン (H_3O^+) の運動性も低くバルク溶液との対流拡散が抑制されたため、境界層溶液の pH はバルク溶液以上に低下しているものと考えられる。

すなわち、この pH 低下は、境界層溶液中のジイミニウムイオン量を増加させ、5AOC のフェノキシドイオン量を減少させる。その結果、インドアニリン生成が抑制され、一方で増加したジイミニウムイオンは共存している遊離塩基のジアミンと優先的に反応するものと考えられる。

以上、繊維表面境界層での反応がバルク溶液中での反応と異なることが染色布の反射率曲線から明らかになったが、この反応の差異の主たる原因は、酸化反応の進行にともなう境界層溶液の pH 変動にあるものと考察できた。

5. 結論

酸化染料染色における染色挙動の検討（第 1 節）により、染料中間体濃度を一定として染浴 pH や過酸化水素濃度、染色温度等の染色条件によって染色速度曲線の染色初期の立ち上がり（繊維表面反応）が様々であり一律の関係が得られなかったことから、第 2 節ではその繊維表面での反応についてどんな反応が生じているか詳細に検討することを目的とし、染色布の“色”を表す反射率曲線および反射率から算出される $L^*a^*b^*$ 値を用いて、第 1 節の実験に準じて酸化染料の染色挙動におよぼす染色条件の影響について検討した。また、酸化染料染色での染色性の対比として非酸化型染料（酸性染料および酸化重合染料）での染色性も併せて検討し、二環体酸化重合染料のみを生成するプレカーサーとカップラーとの組み合わせにおける羊毛染色布の色変化におよぼす染色条件の影響について調べるとともに、酸化染料染色機構について再度考察することとした。

第 1 章にて使用したプレカーサーとカップラーの重合反応より生成する二環体酸化染料（2-アミノ-5-メチルインドフェノール、2-アミノ-5-メチルインドアニリン）は難水溶性であることから、染着量が高くなると繊維内で会合し、それにともない羊毛布の色が変化することがわかった。また、pAP/5AOC/ H_2O_2 染色系では、染色時間が長くなるにつれ、染着した染料が H_2O_2 の作用を受け分子内環化したアジン型に変換しており、このアジン型染料が羊毛布の色変化に寄与しているものと考えられた。

さらに、プレカーサー/カップラー/ H_2O_2 染色系、特に pPDA/5AOC/ H_2O_2 染色系では、pH8.0 での反射率曲線と pH10.0 のそれとが明らかに異なり、この反射率曲線の差異は長波長域の反射率に認められたが、この現象は染着染料の会合現象や分子内環化現象だけでは説明できない差異であった。検討の結果、長波長域の反射率の低下は溶液中では反応しないとされてきたプレカーサーの自己酸化重合染料の染着によるものであることが確認された。特に、染色系の pH が低くなるほど自己重合酸化染料の染着比率が増大した。

以上のことから、繊維表面境界層での酸化重合反応では、これまでプレカーサー/カップラー/ H_2O_2 混合溶液中ではほとんど反応しないとされてきたプレカーサーの自己酸化重合反応も生じていることが明らかとなった。さらに、この反応は酸化反応の進行にともなう境界層溶液の pH 変動に依存するものと考えられた。

最後に、本研究で明らかにしたようにプレカーサー／カップラー／ H_2O_2 混合染色系での染色布の表面反射率曲線は、複数の酸化染料に反射率が複合されたものであることから、第1章第1節でのK/S値については単一染料による値ではなく、種々の重合染料が収着した混合体の値として取り扱うべきであることを付記する。

第 3 節 酸化染料中間体 3 成分系での染着性による検討

1. 緒言

第 1 節, 第 2 節にてケラチン繊維に対する酸化染料の表面反応について明らかにすることを目的として, 溶液中で二環体酸化重合染料を生成するプレカーサー/カップラーの組み合わせを選び, その組み合わせ系での羊毛染色布の K/S -時間曲線 (染色時間曲線), 反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値から染色条件が染着挙動におよぼす影響について検討した. これらの実験では 1970 年代までの過去の研究結果に基づき二環体酸化染料のみが生成するとして染色挙動を捉えてきたが, 繊維表面境界層溶液の pH 変動や酸化染料中間体配合比率等の条件によって染色布の反射率曲線の長波長域が低下する現象を見出すに至った. この長波長域の反射率低下現象は, 溶液中で生成する染料組成と繊維に吸着している染料組成とが異なるものであり, 溶液中での生成反応と繊維表面層での生成反応は異なることが明らかとなった. すなわち, 繊維表面境界層での酸化重合反応ではこれまで溶液中でほとんど反応しないとされてきたプレカーサーの自己酸化重合反応が生じ, バルク溶液中での反応が繊維表面層での反応に適応することができないことを示唆するものである.

以上のように染毛剤に配合される酸化染料中間体の組み合わせによる染色挙動を把握するには溶液中で生成する染料組成を調べるだけでなく, 被染色物そのものの反射率曲線および色度/色調変化を調べることが必須となることを示すものである.

ところで, 染毛剤に配合される酸化染料中間体は数種の組み合わせが混合され調色されている. 染料中間体の種類が多くなるほど繊維表面反応での重合反応は複雑であることが予想されるが, これまでプレカーサー/カップラーをそれぞれ 1 種での検討されることがほとんどで, 複数の染料中間体の染色系で染着挙動を検討した報告はほとんどない. そこで, 第 3 節では酸化染料中間体 3 成分 (2 種のプレカーサー/1 種のカップラー) 系での染色における表面反応に関する知見を得ることを目的とし, 第 1 節, 第 2 節で使用した酸化染料中間体 (pPDA (I) /pAP (VI) /5AOC (XIV)) を用いて染料生成挙動とそれにおよぼす染色条件の影響について反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値により検討を行うこととした.

2. 実験

2.1 試料および試薬

羊毛試料には, 第 1 節, 第 2 節と同様のメリノ羊毛布 (クロツツ・ベッケルト・ジャパン社製) を用いた. 酸化染料は酸化染料中間体に第 1 節, 第 2 節と同様に東京化成工業株式会社製 pPDA (I), pAP (VI), 5AOC (XIV) を使用した. その他試薬に 25%アンモニア水, 30%過酸化水素水は市販試薬特級を使用した.

2.2 染料溶液の調製

酸化染料中間体の pAP:pPDA:5AOC 比率を表 2 に示すように精秤 (比率 $1=5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) し, 蒸留水 (100mL 弱) に溶解させた (I 液). 30%過酸化水素水 18mL に蒸留水を混合し 100mL とした過酸化水素水溶液 (II 液) を溶解した I 液と混合し, アンモニア水を用いて染浴 pH を所定 pH に調整後, 蒸留水で全容積を 200mL とした溶液を染料溶液とした. なお, 第 1 節および第 2 節の実験条件との関係上, 酸化染料中間体の基準濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とし, 比率表記では 1 とした.

2.3 染色方法

三角フラスコに調製した染料溶液を 10mL 入れ、30℃恒温槽で染液を 10 分間調温後、予め沸騰水で膨潤させた羊毛試料布（重量：0.25g）を染料溶液に投入し、5、10、20、30、40、60、120 分静置状態にて処理した。処理後、試料を取り出し、蒸留水で 1 分間洗浄し、再度 1 分間洗浄した後、常温にて自然乾燥させた。

2.4 染色試料布の表面反射率測定

同時測光方式分光式色差計 SQ-2000（日本電色工業株式会社）を用いて染色試料布表面の反射率を測定し、反射率より CIEL*a*b*値を算出した。

Table.2 Used dyestuff ratio

Oxidative intermediate dyestuff in combination	p	P	P
	A	P	A
	P	D	O
		A	C
pAP/5AOC	1	-	1
pPDA/5AOC	-	1	1
pAP/pPDA/5AOC	1	1	2
	1	1	1
	1	1	0.5
	1	2	2
	2	1	2
	2	2	2

* The number 1 in the table represents the dye intermediate concentration of $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$.

3. 結果と考察

3.1 3成分染色系染色布の色度・色調変化

図 24 に pAP/pPDA/5AOC の配合比率を 1:1:2 とし、過酸化水素 (H_2O_2) 濃度 90mL/L、染浴 pH を 8.0 および 10.0 に調整した染料溶液で浴比 1:40 として染色した染色布の色度 (a^*, b^*) 図および色調 (L^*, C^*) 図を示した。比率 1 の染料濃度は $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ とし検討を行った。なお、染色処理時間の経時にもとないマーカーを黒色への濃淡により区別した。また、各図には図 26~29 に示す pAP/5AOC および pPDA/5AOC (比率 1:1) の 2 成分、pAP および pPDA (比率 1) の単独染色系で同様に染色した染色布の色度および色調域を示した。なお、色度図中の点線は色度原点 (0,0) より引いたものである。

まず、色度図 (図 24 (A)) をみてみると、pH8.0 での色度は pH10.0 でのそれと比べると無彩色 ($a^*, b^* : 0, 0$) に近い色度域でわずかな変化にとどまっているものの、3成分系染色で得られる色度は

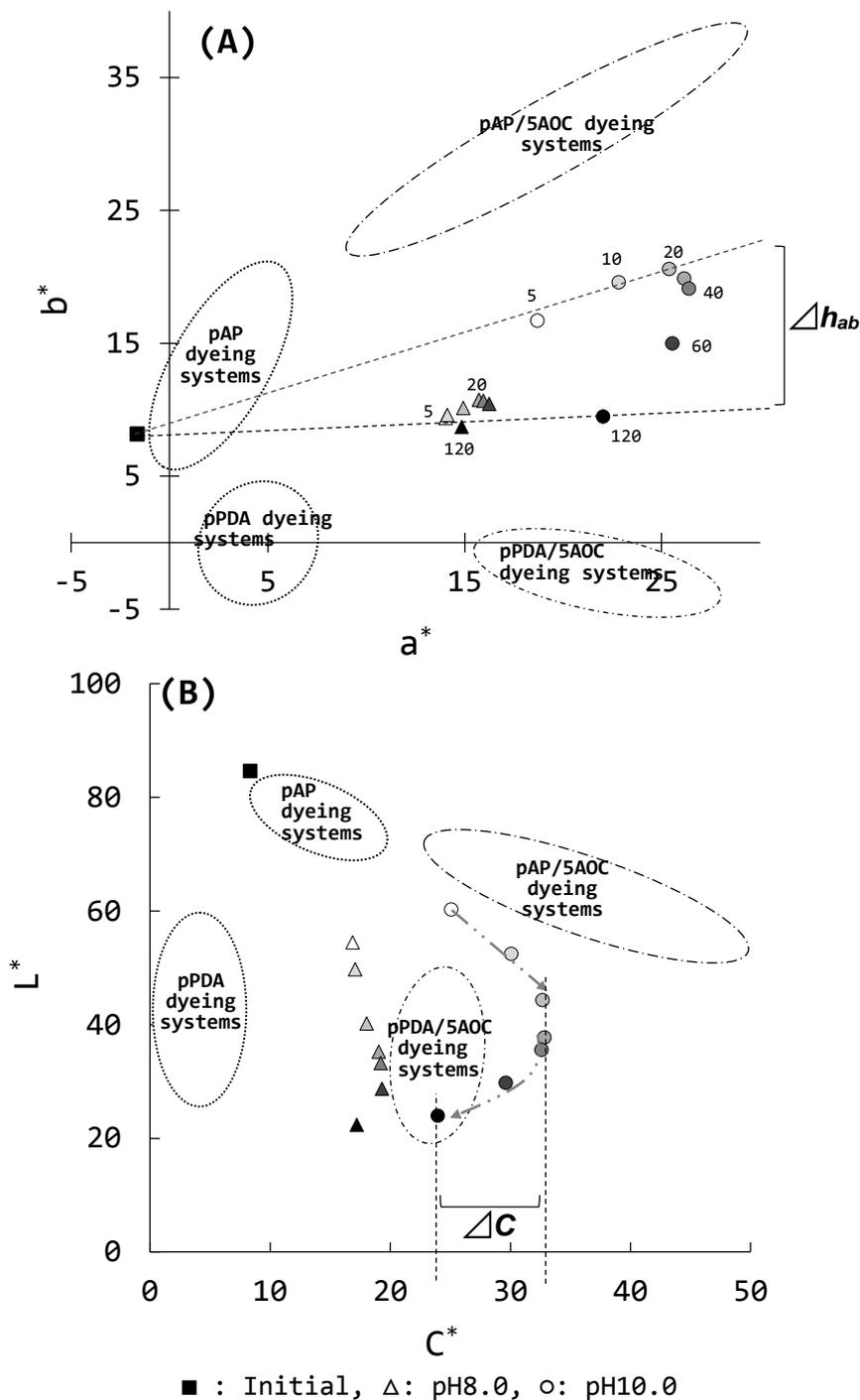


Fig.24 The color changes in an a^*b^* diagrams (A) and L^*C^* diagrams (B) for the wool fabrics dyed at the different dyeing time with pAP/pPDA/5AOC (1:1:2) ternary dyeing systems.

The number 1 in parenthesis represents the dye intermediate concentration of $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. The circles in the figure represent the color developing area of the dyed sample in each dyeing system under the same condition. Δh_{ab} represents a hue difference between samples of interest, and ΔC represents a chroma difference between those.

2成分および1成分系での色度域に囲まれた色度内にプロットされ、染色時間とともにヘアピンカーブを描くように変化した。すなわち、染色時間5分での色相から120分でのそれへの変化はpH10.0で黄橙色から赤みの橙色へと変化する事がわかる。以後、この色相の変化を色相角度 ($\tan^{-1}(b^*/a^*)$) の差 (Δh_{ab}) として表わすこととする。それに対して、pH8.0では色相変化ほぼ同じであると見なせた。

次に、色調図(図24(B))からは、まずpH10.0での色調値はpAP/5AOCおよびpPDA/5AOC系の2成分系での色調域のほぼ中間域で変化し、pH8.0ではpPDA/5AOC系色調域とpPDA単独系色調域との間で、よりpPDA/5AOC系色調域の近くで変化することがわかる。特にpH10.0での染色時間10分まではpAP/5AOC系と並行するように彩度が高く明度が低くなるように変化し、染色時間20分から40分における彩度はほぼ一定で明度が低下し、その後、彩度および明度ともに低下し、染色時間とともに低彩度、低明度のpPDA/5AOC系で得られる色へと変化した。

pH8.0での色調変化はpH10.0とほぼ同様の彩度、明度変化挙動を示しているが、最少彩度値と最大彩度値での彩度差(以後 ΔC で表す)は2.4とpH10.0のそれが8.9であることと比べると明らかに小さいことがわかる。

3.2 3成分染色系染色布の反射率曲線

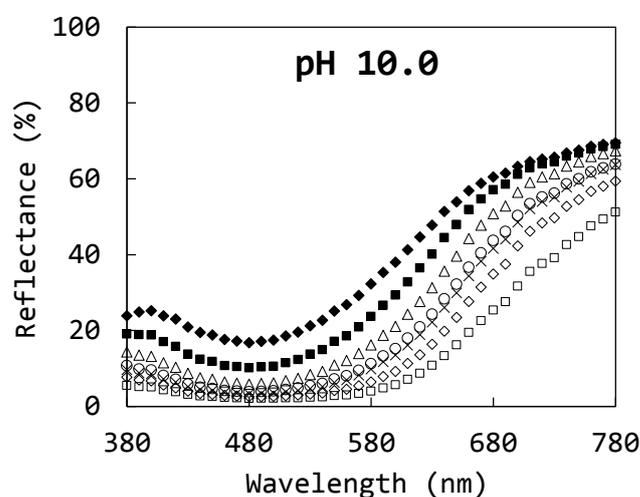
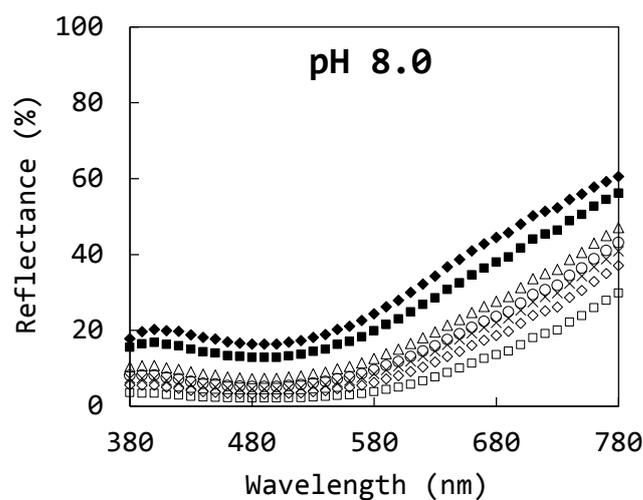
以上のように、3成分系染色における染色布の色変化は2成分およびpPDA単独系での色度、色調域の範囲で色変化したと読み取ることができたが、この点について、2成分および単独系で染色した染色布の反射率曲線から検討することとした。

図25は図24に示した3成分系(pAP:pPDA:5AOC=1:1:2)で染色した染色布の反射率曲線を示したものである。得られた反射率曲線はいずれのpHともに500nmを最大吸収波長とする曲線である。また、pH8.0では600~780nmの波長域の吸収の低下が染色時間5分から顕著に現れており、pH10.0と比べるとブロードな曲線であることがわかる。

pAP/pPDA/5AOCの3成分系で生成し得る酸化染料には、pAP/5AOC、pPDA/5AOCの2成分系カップリング反応により生成した重合染料をはじめ、pAP、pPDAのプレカーサー自己酸化重合およびpAP/pPDAのプレカーサー同士の酸化反応により生成した染料が考えられる。これらの種々の酸化反応系において、染料中間体濃度を基準濃度である $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度90mL/L、染浴pHを8.0および10.0に調製した染料溶液で浴比1:40として染色した染色布の反射率曲線を図26~図30に示した。いずれも染料配合比率は1:1あるいは1とした。

これらの反射率曲線の形状を比較すると、3成分系で染着する染料は基本的にpAP/5AOCおよびpPDA/5AOC系の2成分系での曲線を併せ持つことがわかる。特にpH10.0において、2成分系のカップリング染料である2-アミノ-5-メチルインドフェノールおよび2-アミノ-5-メチルインドアニリンの最大吸収波長は480nmおよび520nmであることから、3成分系では主にこれらの染料が繊維に染着していると言える。

一方、pH8.0であるが、染色初期においてはpAP/5AOCおよびpPDA/5AOC系で生成した染料が染着し、その後pPDA/5AOCのカップリング反応が主たる反応となり、さらに染色時間が長くなるにつれてpPDA単独系で生成する染料が染着していると考えられる。なお、図にはpAP単独系およびpAP/pPDA系での反射率曲線を示したが、曲線形状からはこれらの系での反応により生成する酸化染



Dyeing time; 5(◆), 10(■), 20(△), 30(○), 40(x), 60(◇), 120(□) minutes.

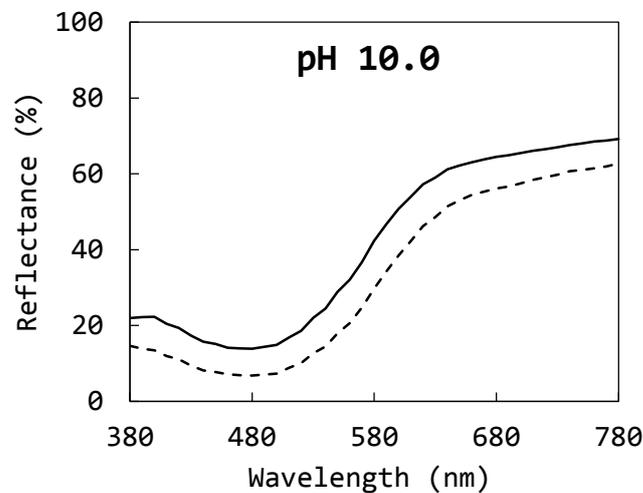
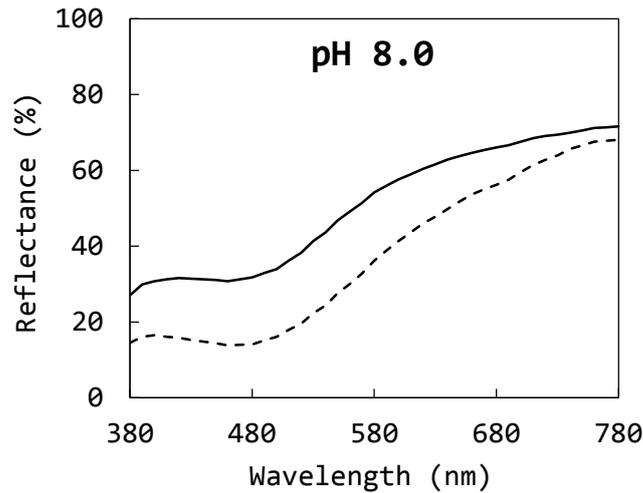
Fig.25 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed at the different dyeing time with pAP/pPDA/5AOC (1:1:2) dyeing systems.

[Dyeing condition : dye concentration ; (1): 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

料が染着しているかは判断できず不明である。

以上、3成分系染色試料布の反射率曲線および色度、色調変化を総合すると、pH10.0で染色した試料布の表面色変化は、主にpAP/5AOCおよびpPDA/5AOC系で生成した染料による変化であり、初期はpAP/5AOC系の酸化染料が、次第にpPDA/5AOCおよびpPDA系の染料が染着することによる変化であると言える。

この染着挙動は、pAPとpPDA共存溶液系ではカップラーとの反応はpAPがpPDAよりも早いこ



Dyeing time; 10(-), 60(---) minutes.

Fig.26 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system.

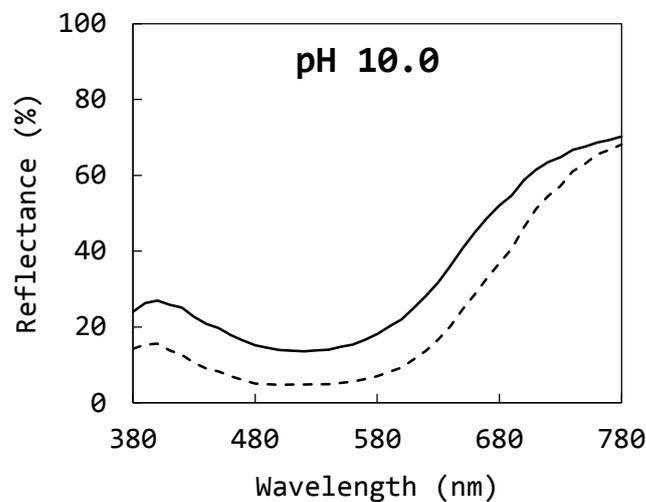
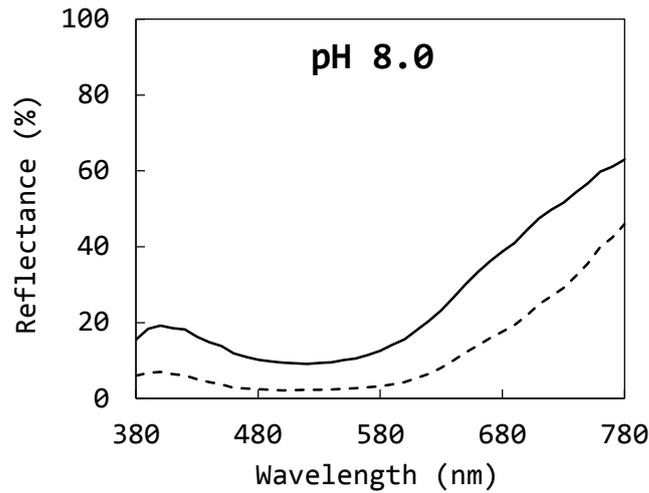
[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90 mL/L, dyeing temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

とが報告されており[22],この関係は繊維/染液界面反応においても支持されていることを示すものである。一方, pH8.0での表面色変化は主に pPDA/5AOC系で生成する酸化染料の染着と pPDA単独系での酸化染料の染着による変化であると言える。これは, pHが低い系では pAPと5AOCとのカップリング反応が起こり難い[23]ことから当然の結果であると言える。

3.3 配合比率変化による色変化

プレカーサーおよびカップラーの配合比を変化させて染色した場合の表面色変化について検討する。

図24での結果より染色5分から120分までの Δh_{ab} が pH8.0では pH10.0より小さいことから,以下では pH10.0での挙動について検討することとした。



Dyeing time; 10(-), 60(---) minutes.

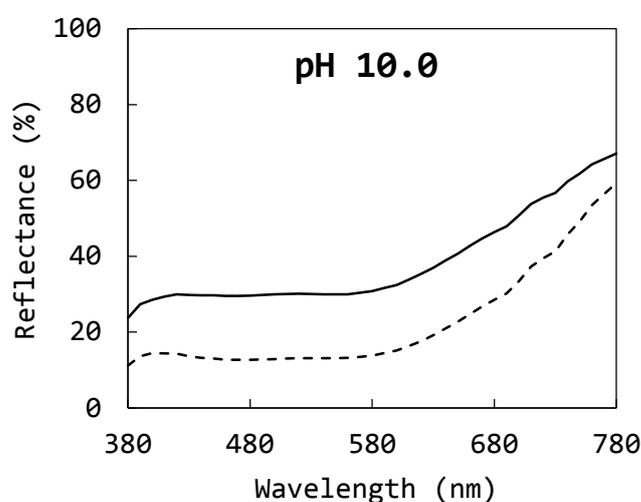
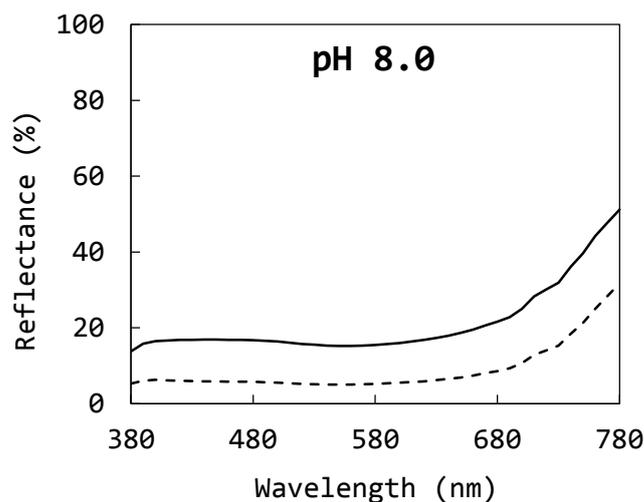
Fig.27 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90 mL/L, dyeing temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

まず、カップラーである 5AOC 比率を 2 とし、プレカーサー (pAP:pPDA) 比率を 2:1, 1:2 および 2:2 と変化させた場合の色度図と色調図を図 31 に示した。図中のマーカーは図 24 と同様に染色時間の経時にもないマーカーを黒色への濃淡で区別している。

図から明らかのように、1:1:2 系で染色した表面色を基準とすると、2:1:2 系では黄みの強い橙色に、1:2:2 系ではより赤みの強い橙色に染色されることがわかる。また、pAP 比率の高い 2:1:2 系で得られた Δh_{ab} は 7.6 で、基準とした 1:1:2 系での 18.5 と比べると色相角度が小さくなった。

それに対して、pPDA 比率の高い 1:2:2 系での Δh_{ab} は 13.5 と基準 (1:1:2 系) のそれに近い値を示し、pAP および pPDA 比率を 2 倍増加させた 2:2:2 系での Δh_{ab} は 8.7 であり、基準と比べると小さく



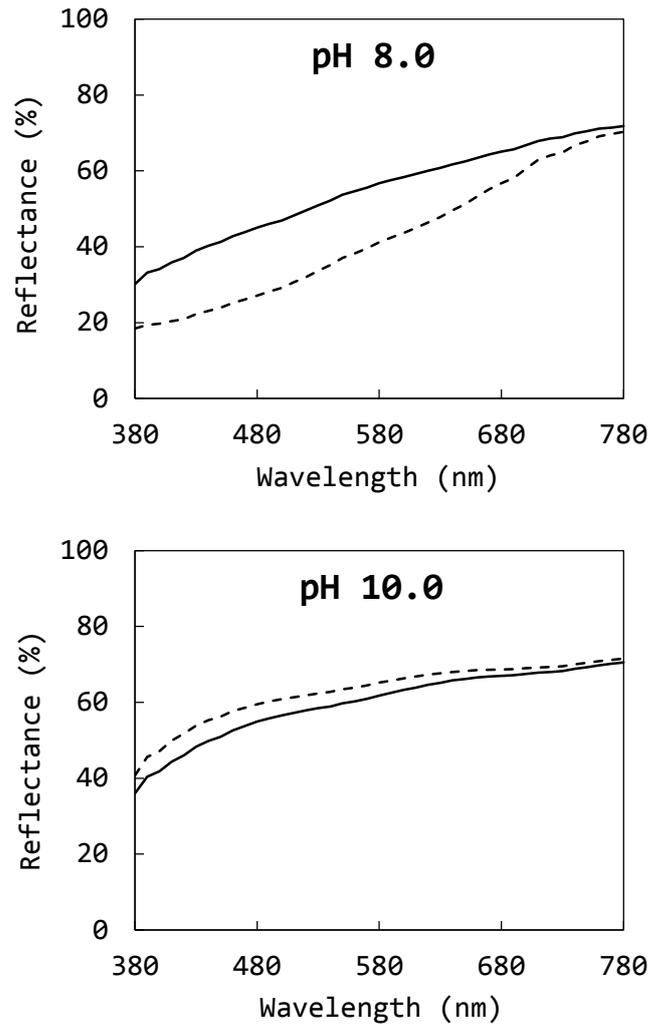
Dyeing time; 10(-), 60(---) minutes.

Fig.28 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA dyeing system.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90 mL/L, dyeing temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

なっていることがわかる。このことは、5AOC に対して pAP 比率が同等の場合、pPDA の配合比率の影響が小さく、pAP と 5AOC のカップリング染料の色が支配的に作用するのに対して、pAP 比率が 1/2 と小さくなると pPDA の配合比率にかかわらず、pPDA/5AOC のカップリング染料の色の影響が強くと現われることを示している。

一方、色調図では、各比率での ΔC は基準 (1:1:2 系) でのそれ (8.9) と比べると 2:1:2 系での ΔC は 11.6, 1:2:2 系で 10.4 と若干大きい傾向となり、比率を 2 倍とした 2:2:2 系で 14.0 と最も大きい結果となった。また、染色時間毎での明度の比較から、pAP 比率が高い 2:1:2 系での明度は基準のそれより高く、pPDA 比率が高い系 (1:2:2 系, 2:2:2 系) では若干であるが明度が低くなっていることがわ



Dyeing time; 10(-), 60(---) minutes.

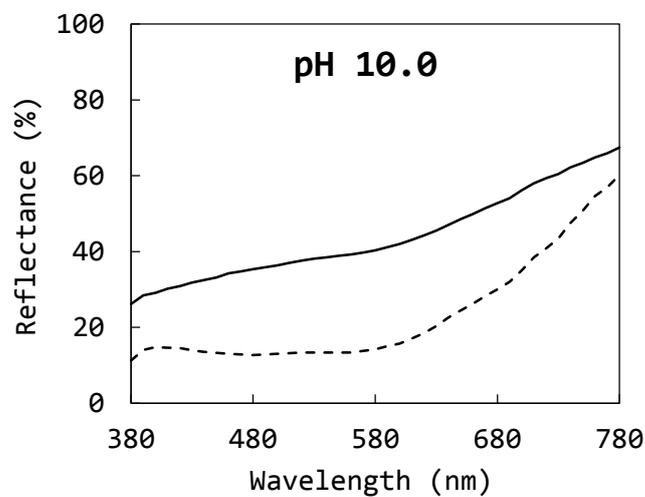
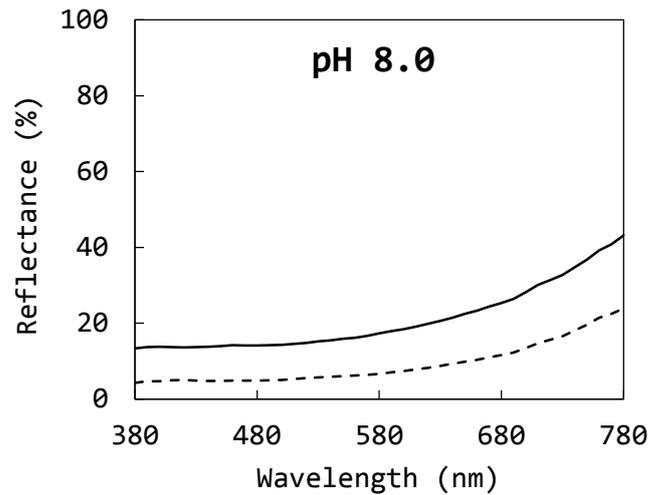
Fig.29 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pAP dyeing system.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

かる。

以上のことから、カップラーである 5AOC 濃度を一定としてプレカーサー比率を変えた場合の色変化の差異は、濃度が高くなったプレカーサーとのカップリング染料の染着濃度が増加することによるものであることは容易に理解できるが、pAP/pPDA/5AOC 3 成分染色系においては pAP 比率の変化が pPDA 比率のそれより染色時間内で生じる色相差に影響をおよぼし、pPDA 比率の変化は明度にその影響が現れることが明らかになった。

次に、プレカーサー pAP:pPDA 比率を 1:1 と固定し、カップラー (5AOC) 比率を 1 および 0.5 と変化させて染色した場合についても検討した。その結果を図 32 に示した。配合比率から見るとこの図に示した 1:1:1 は、図 31 の 2:2:2 と同じであると見なせ、得られた Δh_{ab} は 8.6 であり、ほぼ同じ色相に



Dyeing time; 10(-), 60(---) minutes.

Fig.30 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/pAP dyeing system.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

ある。しかし、明度低下は濃度の低い 1:1:1 系では 29, 2:2:2 系での 34 と比べるとより明度変化が小さい。これは 1:1:1 系での生成染料濃度が 2:2:2 系でのそれと比べて低いためである。

ここでは、1:1:2 を基準に 5AOC の比率が低下することによってどのように表面色変化するかに着目することとした。図 32 での色度変化であるが、カップラー比率が低下するとともに、見かけのヘアピンカーブ形状カーブ角が鋭角になっており、配合比率が 1/4 ではほぼ直線状に折り返すように変化している。具体的には、まず、1:1:1 系および 1:1:0.5 系のいずれも 5 分染色での色相は基準のそれより若干黄みの強い色となり、染色時間 5 分から 120 分までの Δh_{ab} は明らかに基準でのそれよりも小さい色度域で変化しており、それらの Δh_{ab} はほぼ同じであることがわかる。

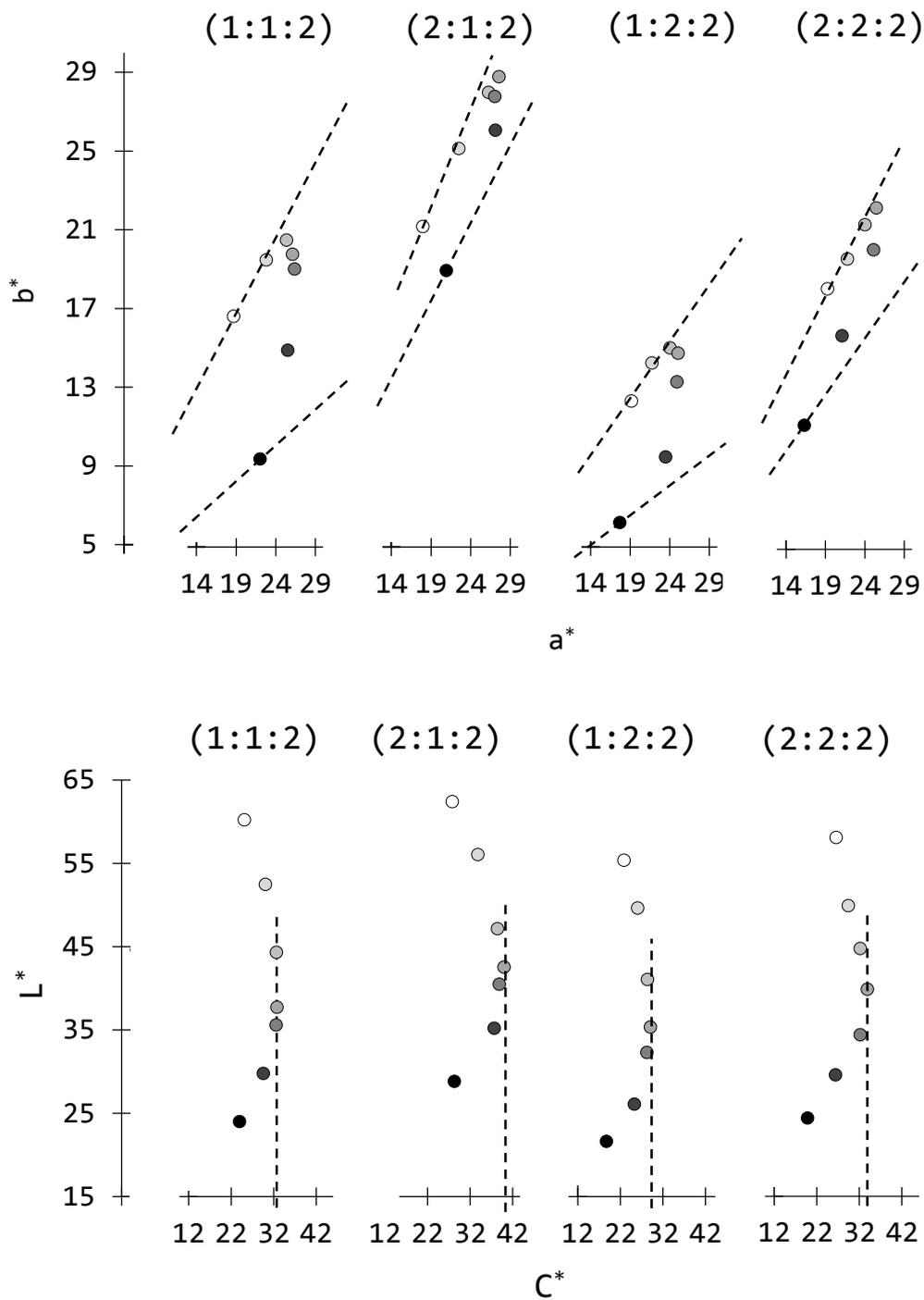


Fig.31 The color changes in an a^*b^* diagrams and L^*C^* diagram for the wool fabrics dyed with dyeing system of the different ratio of the precursor. The number in parenthesis represents the ratio of the dye intermediate concentration.

[Dyeing condition : H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40, dyeing time ; 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

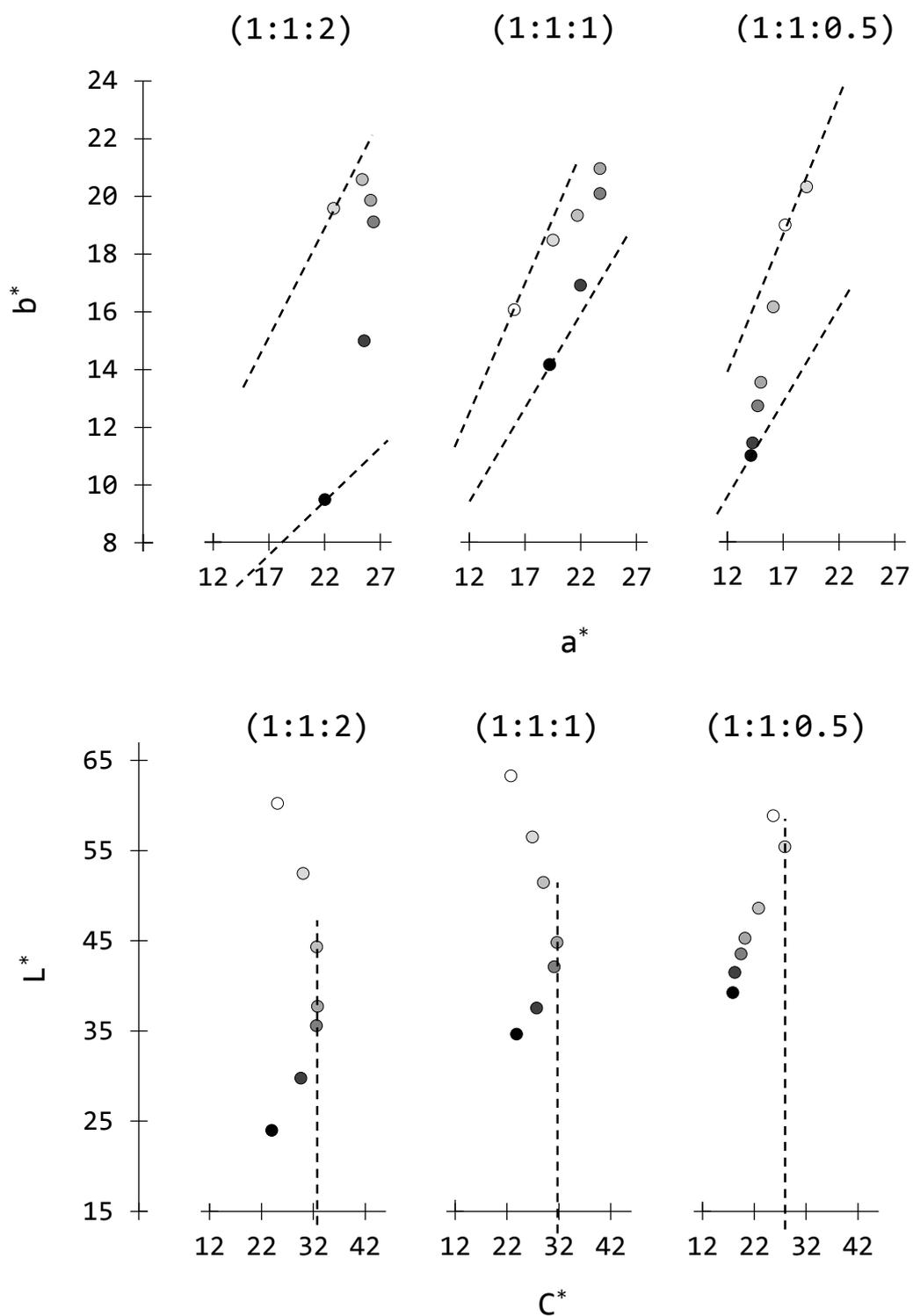


Fig.32 The color changes in an a^*b^* diagram and a L^*C^* diagram for the wool fabrics dyed at the different ratio of the coupler at pH10.0.

[Dyeing condition: dye concentration; $1=5 \times 10^{-3}$ mol/L, H_2O_2 added; 90mL/L, dyeing temperature; $30^\circ C$, liquor ratio; 1:40, dyeing time; 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

一方、色調図からは、カップラー比率が低くなるに従い、最大彩度値となる染色時間が短くなり、 ΔC は1:1:1系で9.0、1:1:0.5系では10.0と少しであるが大きくなる。また、明度の変化幅は明らかに狭くなることがわかる。この明度変化挙動は、生成染料濃度の低下が原因であるが、pAP/pPDA/5AOC3成分染色系においては、プレカーサー比率を一定としてカップラー比率を変えた場合、pAP/5AOCの反応が優先し、色相は黄み寄りへとシフトし、明度の高い色に染色されることが明らかになった。

3.4 過酸化水素濃度の影響

図33はpAP/pPDA/5AOCの配合比率を1:1:2とし、 H_2O_2 濃度を5mL/L、染浴pHを10.0に調整した染料溶液で温度30°C、染色浴比1:40にて染色した染色布の色度(a^*, b^*)図および色調(L^*, C^*)図を示した。

色度図(図33(A))から明らかなように、色度は H_2O_2 濃度90mL/L(図24)で見られたヘアピンカーブを描くように変化せず、直線的に変化しており、黄みの橙色から赤みの橙色へと色相変化することがわかる。また、色調図から、色調変化はpPDA/5AOC系での変化曲線に沿って変化し、図24に示した90mL/L H_2O_2 系と比べて明度は10程度高い。すなわち、この系では染色時間とともに明度の高い黄みの強い橙色から明度の低い赤みの強い橙色に染色されることがわかる。

このような表面色の変化挙動は、第1章第1節の結果からも明らかなように H_2O_2 濃度5mL/LではpAP/5AOCの反応率が低くほとんど反応が進行しないのに対して、 H_2O_2 濃度5mL/Lでも反応が進行するpPDA/5AOCの生成染料の染着が主となるためであると考えられる。

3.5 染色浴比の影響

これまでの実験では染色浴比を1:40として染色した染色布の表面色変化について検討を行ってきた。続いて染色浴比の影響について検討することとした。

図34にpAP/pPDA/5AOCの配合比率を1:1:1とし(比率 $1=5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)、 H_2O_2 濃度を90mL/L、染浴pHを10.0に調整した染料溶液で温度30°C、染色浴比を1:4および1:6として染色した染色布の色度変化を示した。

図から明らかなように、染色浴比を変化させた場合における色変化もヘアピンカーブを描くように変化した。染色浴比にかかわらず、1:6での Δh_{ab} は8.5、1:4でのそれは9.0と近似値を示したが、極大色度に到達する染色時間が、浴比が小さくなるにしたがって短くなっている。言い換えると、pAP/5AOC系の生成染料の染着が低下し、pPDA/5AOC系の生成染料の染着が増加することを示している。この現象は、浴比が低くなるにしたがって繊維表面溶液層での染料中間体等の構成成分の拡散が抑制され、反応の進行とともに溶液層の環境変化、特に表面溶液層pHの低下[10]が大きくなることに起因するものと考えられる。また、明度であるが、浴比にかかわらず1:40での明度値に近似し、大きな変化は見られなかった。

この結果は、溶液系での結果とクリーム系での結果が異なる可能性を示唆しており、今後、より実用的な知見を得るためにクリーム系による実験を行う必要がある。

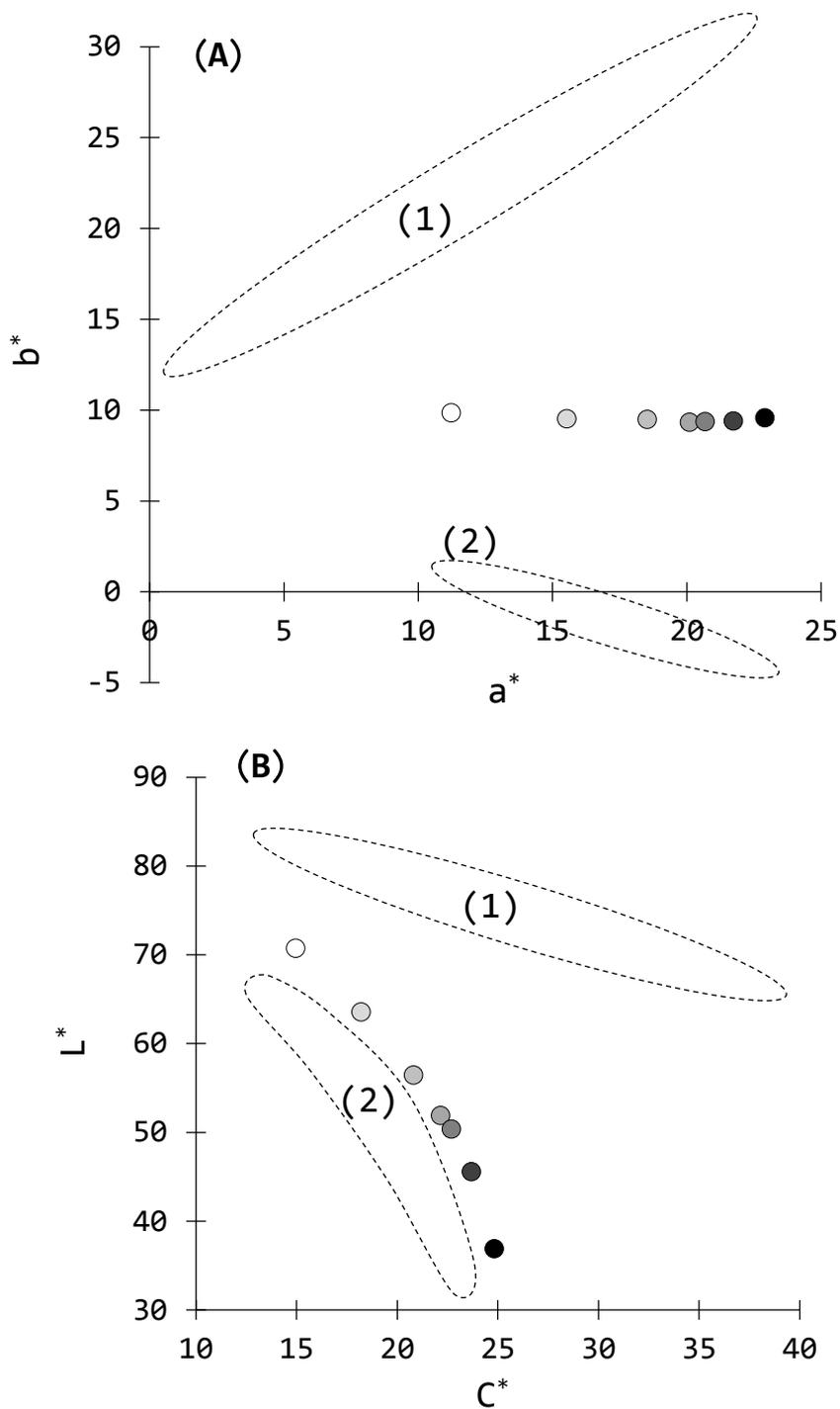


Fig.33 The color changes in an a^*b^* diagram and a L^*C^* diagram for the wool fabrics dyed at the 5mL/L of hydrogen peroxide concentration at pH10.0.

[Dyeing condition: dye concentration ; $1=5 \times 10^{-3}$ mol/L, H_2O_2 concentration ; 5mL/L, dyeing temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40, dyeing time ; 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

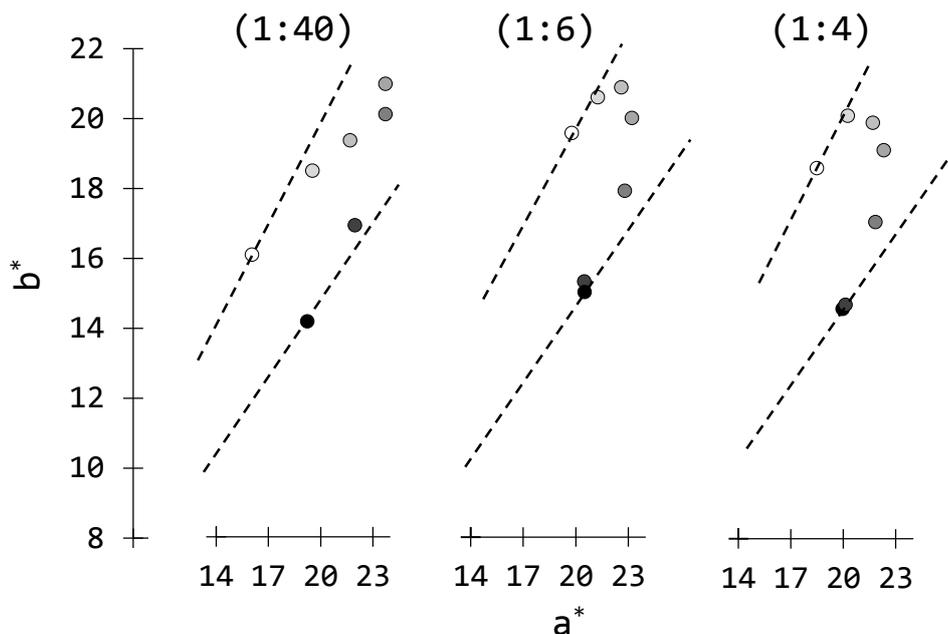


Fig.34 The color changes in an a^*b^* diagram for the wool fabrics dyed with pAP/pPDA/5AOC (1:1:1) ternary dyeing system of the lower liquor ratio. The number in parenthesis represents the liquor ratio.

[Dyeing condition: H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye bath pH ; 10.0, dyeing temperature ; 30°C, dyeing time ; 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120minutes.]

4. 結論

染料中間体 3 成分染色系での染色における染料生成挙動に関する知見を得ることを目的として、プレカーサー (pAP/pPDA) /カップラー (5AOC) 染色系での染色試料布表面色変化について、反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値より検討した。

その結果、3 成分系での染色で得られる色度、色調変化は pAP/5AOC, pPDA/5AOC 2 成分および pPDA 単独系での色度、色調域内で、極大色度までは一定方向に a^* 値, b^* 値ともに増大し、その後、 a^* 値, b^* 値ともに減少するへアピンカーブを描くように変化した。このような色度変化に対する染色条件の影響を検討した結果、カップラー (5AOC) 濃度を一定としプレカーサー比率を変えた場合の色変化では、pAP 比率の変化が pPDA 比率のそれより染色時間内で生じる Δh_{ab} に影響をおよぼし、pPDA 比率の変化は明度にその影響が現れることが明らかになった。

次に、プレカーサー (pAP:pPDA) 比率を 1:1 と一定とし、カップラー比率を変化させた場合の色変化では、染色時間 5 分での色相は基準 (1:1:2 系) のそれより若干黄みの強い色となり、染色時間 5 分から 120 分までの Δh_{ab} は明らかに基準の Δh_{ab} よりも小さい色度域で変化することがわかった。さらに、 H_2O_2 濃度の低い 5mL/L H_2O_2 系での色変化は直線的に変化し、時間とともに明度の高い黄みの強い色から明度が低い赤みの強い色に染色された。最後に、浴比を小さくすると極大色度に到達する染色時間が短くなり、若干赤みの強い色へ染色されることがわかった。

第 1 章 の ま と め

第 1 章では繊維表面重合・染着機構に基づき、繊維表面でのより詳細な反応機構を明らかにすることを目的として、染毛剤の反応成分（主成分）の基本成分から成る溶液系（溶液組成：酸化染料中間体（プレカーサー、カップラー）／アルカリ／過酸化水素）における染着挙動について、羊毛繊維を用いて酸化染料中間体配合比を 1:1 として調製した染料溶液における染着性から酸化染料染着挙動を検討した。酸化重合反応により 1 種類の酸化染料を生成する染料中間体の組み合わせにおいては同一の染料構造が繊維に収着する拡散速度を評価できることから、第 1 章では溶液中で二環体重合染料を生成するプレカーサー／カップラーの組み合わせ（pPDA (I) /5AOC (XIV) および pAP (VI) /5AOC (XIV)）を用いてその重合反応染着挙動を検討することとした。

第 1 節ではまず、染毛剤の反応成分組成（酸化染料中間体・アルカリ・過酸化水素）から成る水溶液系でのモデル溶液を作製し、過酸化水素濃度、染浴 pH、染色浴比、染色温度の条件を変化させて羊毛繊維を染色した染色布の染色速度曲線から染着挙動を検討した。

その結果、(1) 染浴 pH は繊維表面上での一連の酸化重合反応に大きく影響するだけでなく、過酸化水素の解離にも関与し、染浴 pH が高くなるほどパーヒドロキシアニオンによる染着酸化染料の酸化分解量を増大させた。また、(2) 繊維表面上での酸化重合反応には過酸化水素の酸化効果が高く、初期染色速度は過酸化水素の増加とともに増大するが、反応生成物（ロイコ体および酸化染料）の分解にも作用し、長時間染色では見かけの染着量を低下させた。さらに、(3) 染色温度が高くなるにしたがい酸化重合反応速度は増大する一方、分解反応も増大することがわかった。また、(4) pAP/5AOC 系では低浴比条件においても酸化重合染料の耐過酸化水素分解性が反映する結果が得られた。

以上の結果より羊毛繊維への酸化染料の染着は、繊維表面における一連の酸化重合反応と繊維表面で生成したイミン体あるいはロイコ体および繊維に染着した酸化染料の酸化分解反応が関与した挙動であり、この 2 つの反応の寄与率により K/S 値が決定されることが明らかとなった。さらに、これらの反応の寄与率は染浴 pH、過酸化水素濃度および温度等の染色条件によって変動するが、それらの関係について明らかにすることができた。

第 1 節で酸化染料中間体濃度を同一条件とし、その他の染色条件を変化させて羊毛繊維を染色した結果、得られた染色速度曲線は染色初期速度が直線型に増加する曲線、カーブ型に増加する曲線、さらに長時間染色により染着量が減少する曲線の 3 型に大別することができたが、長時間染色で一旦繊維に収着した染着量が低下する現象は熱力学的には生じない現象であり、この現象は収着した染料が同時に収着した過酸化水素によって分解されていることが示唆された。したがって、酸化染料染色系での染色速度曲線は染料収着の経時変化量から分解消失した染料量が引かれた経時変化量を示す曲線であるということができた。

しかしながら、酸化染料染色では染浴 pH や過酸化水素濃度等の染色条件によって染色初期の立ち上がりは様々な型が得られ（第 1 節）、表面反応で一律の関係が得られず、通常染色のように繊維表面濃度に応じた一定の関係性が認められなかった。この染着現象は繊維表面反応にて酸化重合反応以外の別の反応が生じていることを示唆するものであるが、その別の反応について検討するために第 2 節

では、染色布の“色”を表す反射率曲線および反射率から求められる $L^*a^*b^*$ 値を用いて、第 1 節の実験に準じて酸化染料の染色挙動におよぼす染色条件の影響について検討した。第 2 節では、酸化染料染色の対比試料として非酸化型染料（酸性染料および酸化重合染料）についても検討した。

その結果、特に酸化染料染色系での pH の低い染色条件において得られた反射率曲線が pH の高い場合と比べ明らかに異なることを見出し、その現象は染着染料の会合や分子内環化の現象では説明できない差異であり、検討した結果、これまで溶液中では検出されなかったプレカーサーの自己酸化重合反応による染着であることが明らかとなった。また、酸化染料中間体配合比率を pH の高い系でプレカーサーの配合比を大きくした場合、自己酸化重合反応物の染着が増加すること、pH の低い系でカップラーの配合比を大きくすると、自己酸化重合反応物の染着が抑制されることを見出し、酸化染料中間体濃度や pH が反応に影響することが示唆された。

以上、第 1 節および第 2 節の検討より繊維表面境界層での酸化重合反応ではこれまで溶液中で検出されなかったプレカーサーの自己酸化重合反応が生じることを見出し、この反応は酸化反応の進行にともなう境界層溶液の pH 変動に依存するものと考察された。

さらに、第 3 節では酸化染料中間体 3 種（プレカーサー 2 種、カップラー 1 種）を用いた場合の酸化染料染色挙動について反射率および $L^*a^*b^*$ 表色系より検討した。その結果、3 成分系での染色で得られる色度、色調変化は 2 種のカップリング（pAP/5AOC, pPDA/5AOC 2 成分）およびプレカーサーの重合（pPDA 単独系）で得られる色度、色調域内で、極大色度までは一定方向に a^* 値、 b^* 値が増大し、その後、 a^* 値、 b^* 値が減少するヘアピンカーブを描くように変化し、酸化還元電位の低い pAP とのカップリング反応挙動が優先して現れた。その後、経時とともに pPDA とのカップリング反応挙動、続いて pPDA の自己酸化重合反応挙動が現れる色度、色調変化および反射率曲線より確認することができた。このような色度変化に対する染色条件の影響を検討した結果、カップラー濃度を一定としプレカーサー比率を変えた場合、pAP 比率の変化は色相角度 ($\angle h_{ab}$) に影響をおよぼし、pPDA 比率の変化は明度にその影響が現れることが明らかになった。また、プレカーサー比率を一定とし、カップラー比率を変化させた場合、 $\angle h_{ab}$ に影響をおよぼし、反応系で生じるカップリング反応の種類が染色時間とともに変化することが確認できた。

引用参考文献

- 1) Y. Arai, “The newest hair coloring technology”, *Fragrance Journal LTD*, Tokyo (2004).
- 2) C. Robbins, “Chemical and physical behavior of human hair”, 4th Ed. Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, p-311 (2002).
- 3) K.C.Brown, S.Pohl, A.E.Kezer, D.Cohen, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, **36**, 31 (1985).
- 4) J. L. Stoves, *J. Soc. Dyers Colourists*, **92**, 213 (1976).
- 5) H. Nerenz, P. Huppmann, and K. Schrader, *Cosmetics and Toiletries*, **116**, 55 (2001).
- 6) K. Joko, and Y. Yoshikatsu, *Proc. 11th Int. Wool Tex. Res. Conf. Leeds*, 82FWS, 1 (2006).
- 7) 上甲恭平, 吉勝友美, 坂田佳子, *繊維学会誌*, **62**, 280 (2006).
- 8) WRONZ Communication, “The Cell Membrane Complex of Wool –A Critical Assessment of the

Literature", No.C123, September (1992).

- 9) 吉勝友美, 坂田佳子, 菅井實夫, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **63**, 264 (2007).
- 10) Y. Nakamura, K.Kosaka, M.Tagu, K.Horita, and S.Kunugi, *The 7th International Wool Research Conference*, proceedings, I, 171 (1978).
- 11) 吉勝友美, 坂田佳子, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **64**, 244 (2008).
- 12) K.Imai, M. Niwa, H. Kawamura, K. Umemura, M. Kimura, T. Nakano, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **44**, 208 (2010).
- 13) K.Imai, M. Niwa, H. Kawamura, T. Hasegawa, H. Kawamura, K. Umemura, K. Kimura, T. Nakano, H. Haraguchi, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **42**, 305 (2008).
- 14) 吉勝友美, 坂田佳子, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **66**, 15 (2010).
- 15) K. C. Brown, and J. F. Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **30**, 191 (1979).
- 16) Y. Feng, and A. Chan, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **45**, 299 (1994).
- 17) 上甲恭平, “「染色」って何?—やさしい染色の化学—”, 繊維応用技術研究会編, 繊維社 (2012).
- 18) J. F. Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **35**, 297 (1984).
- 19) T. Vickerstaff, “*Physicalchemistry of Dyeing*” 2nd. Oliver and Boyd, London, 183 (1954).
- 20) J. F. Corbett, *Proc. Joint Conf. Cosmet. Sci.*, 159 (1968).
- 21) J. F. Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **20**, 253 (1969).
- 22) J. F. Corbett, “*Hair Colorants: Chemistry and Toxicology*”, Micelle Press, England (1998).
- 23) 上甲恭平, 桑原里実, 吉勝友美, 坂田佳子, *繊維学会誌*, **63**, 205 (2007).

第 2 章 繊維表面固／染液界面における酸化染料分解反応とその寄与

第 1 章では羊毛繊維に対する酸化染料染着挙動について被染色試料布表面の反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値, K/S 値から検討を行った[1-3]. その結果, 溶液中での生成反応と繊維表面層での生成反応は異なり, 溶液中では生成しないとされていた二環体染料以外のバンドロスキーベースが繊維表面境界層での酸化重合反応において生じ, 繊維に染着することが明らかになった. さらに, 3 成分 (プレカーサー 2 種 / カップラー 1 種) 系においても基本的に 2 種のプレカーサー / カップラーの組み合わせ (pPDA/5AOC および pAP/5AOC) による生成染料による混色であるものの染色条件や処理時間によってバンドロスキーベースが繊維に染着することが確認できた. このように, 溶液組成構成分子の運動性が制約された繊維表面境界層では繊維表面近傍に存在する構成分子は変化するとともに H_2O_2 による酸化分解反応が生じる大変複雑な染色系として捉えることができる.

これまでに酸化重合反応は細胞膜複合体構成成分である遷移金属イオンを触媒とする固／液界面において酸化重合反応が進行することは吉勝らによって提唱され[4], 彼らは羊毛や毛髪 केラチン繊維以外の繊維では艶消し剤に酸化チタンが使用されているアセテートやナイロンがエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) とアスコルビン酸 (AsA) を含んだ酸化染料染色系で染色できるのに対し, 夾雑物を取り除いた重金属がほとんど含まれていない綿繊維や再生繊維のレーヨンには染色できないことを報告している[5].

第 2 章では酸化重合反応の触媒となる重金属を含むジュート繊維を酸化染料染色にて染色を行ったところ, これまで羊毛繊維の染着挙動では見られない K/S-時間 (t) 曲線を描く染着挙動を示すことを見い出した.

1. 緒言

ジュート繊維はセルロースの単繊維細胞が中間ラメラと呼ばれる膠着物質で接合された組織により結合している集束体である. 単繊維は細胞壁, 細胞質およびルーメンの組織から構成され, 細胞壁は主にリグニンとヘミセルロースの成分から成り, 細胞質は α -セルロース成分, ルーメンは空洞組織であるが, 羊毛繊維と同様に多細胞繊維であると言える. 単細胞と単細胞とを膠着する膠着物質である中間ラメラは主にリグニンとヘミセルロースから構成されており[6], 羊毛繊維の CMC と同様に水や染料等の輸送経路となり, 染着座席としての役割を果たす. このように, ジュート繊維はリグニン含有量が多く粗鋼な繊維ではあるものの, 目指すべき社会において有効な未利用資源である. 構成成分であるリグニンは金属イオンとの親和性を有しており, 植物原料から繊維へと分離・精製過程において土壤中の Fe イオン等のミネラルを吸着しやすく[7], 繊維自体に無機成分を含んでいる[8]. 繊維に含有する金属イオンが紫外線との酸化分解により繊維の劣化が促進することも確認されている[9].

このように, ジュート繊維もケラチン繊維と同様に繊維中に金属を含有することから酸化染料染色系による染色が可能であると言える.

我々も無機成分を調べた結果, 本文でも述べるが遷移金属である Fe を検出している. したがって, ジュート繊維は羊毛繊維と同様に金属を有する複合繊維として捉えることができ, これらのことからすれば, ジュート繊維は重金属を含むことから酸化染料染色系で染色することが可能であることになる. 実際, 予備的に行った染色実験で染色できることを確認した.

そこで、EDTA/AsA 添加酸化染料染色系におけるジュート繊維の染着挙動を明らかにすることを目的として、羊毛繊維の染色実験と同様に K/S-波長 (λ) 曲線および K/S-時間 (t) 曲線より検討を進めた。その結果、羊毛繊維の染色では見られなかった染色挙動が見出され、その挙動を説明するには繊維表面での固/液界面にて新たな反応を考慮する必要があることが示唆された。本論文では、EDTA/AsA 添加酸化染料染色系におけるジュート繊維の染着挙動を報告するとともに、これらの染色挙動より考察した新たな反応機構について言及する。

2. 実験

2.1 試料および試薬

ジュート試料には緑化なわ（黄麻 100%、品番#25、小泉製麻株式会社製）を使用した。染色試料には、なわをほぐし、ほぐした繊維を長さ 6cm に切断した後、重量 0.4g の繊維束を作製し先端部分をコロジオンで固定したものを使用した。

酸化染料中間体に東京化成工業株式会社製 dAT (II)、デミコスメティクス株式会社提供の 2,4-ジアミノフェノキシエタノール (dAPE : XVII) を使用した。金属封鎖剤に EDTA を、抗酸化剤に AsA を使用した。その他、25%アンモニア水、30%過酸化水素水(H_2O_2)は市販試薬特級を使用した。

2.2 H_2O_2 前処理法

30% H_2O_2 水 10mL、 H_2O_2 安定助剤ケミライト BF（大阪ケミカル株式会社製）を 4mL、水酸化ナトリウム 4g 精秤し、蒸留水を加えて 2L に調整した溶液を処理溶液とした。溶液は電熱器を用いて 60°C に温め、繊維束試料を投入後、20 分間処理した。処理後、試料を取り出し、水洗した。この処理を 5 回繰り返したものを実験試料に用いた。

2.3 含有金属量の測定

ジュート繊維および H_2O_2 前処理ジュート繊維についてマイクロ波試料前処理装置 ETHOS ONE を用いて 69%硝酸で 190°C 25 分間前処理した。ICP-MS 分析装置 (Agilent7700x : アジレント・テクノロジー株式会社製) を用いて低マトリックスモードにて測定を行った。

2.4 染料溶液の調整

プレカーサーおよびカップラーを所定量精秤し、EDTA0.001mol および AsA0.002mol を加えて 100mL の蒸留水に溶解させた。溶解後、所定濃度に調製した H_2O_2 水を混合し、アンモニア水を用いて染浴 pH を所定 pH に調整後、全容積を 200mL とした溶液を染料溶液とした。

2.5 溶液中での染料濃度の測定

調製した染料溶液を 30°C に調温しながら、一定時間後に一定量取り出し、所定量に希釈後、分光光度計 Multispec-1500（株式会社島津製作所製）を用いて吸光度を測定した。

2.6 染色方法

三角フラスコに染料溶液を 20mL 入れて、40°C の恒温槽で調温後、予め 60°C の温水で膨潤させたジュート試料 0.4g を染料溶液に投入、5, 10, 20, 30 分静置状態にて処理した。処理後、試料を取り出し、蒸留水で 2 回洗浄後、自然乾燥させた。

2.7 表面反射率測定

分光色差計 SA-4000（日本電色工業株式会社製）を用いて染色試料布表面の反射率を測定した。さらに、Kubelka-munk 関数より表面染着濃度を表す K/S 値を求め、その最大吸収波長での値を染色時

間毎に表し、染色速度曲線を求めた。

3. 結果

3.1 dAT/dAPE 染料溶液中での染料合成

まず、dAT/dAPE 水溶液中で重合する染料の重合生成速度について検討した。図 1 は染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とし、アンモニア水を用いて pH 5.0, 7.0 および 9.0 に調整した水溶液（バルク溶液）を 30°C 恒温槽中で 30 分間静置した溶液の吸収スペクトル（図 1 (A)）および最大吸収波長での吸光度の経時変化を表した染料生成速度曲線（図 1 (B)）である。H₂O₂ 無添加系における重合反応は水溶液中に溶存する酸素による反応であるが、得られた吸収スペクトルは pH にかかわらず、516nm を主ピークとして、590nm にショルダーピークを持つスペクトルが得られており、幅広い pH 域で反応す

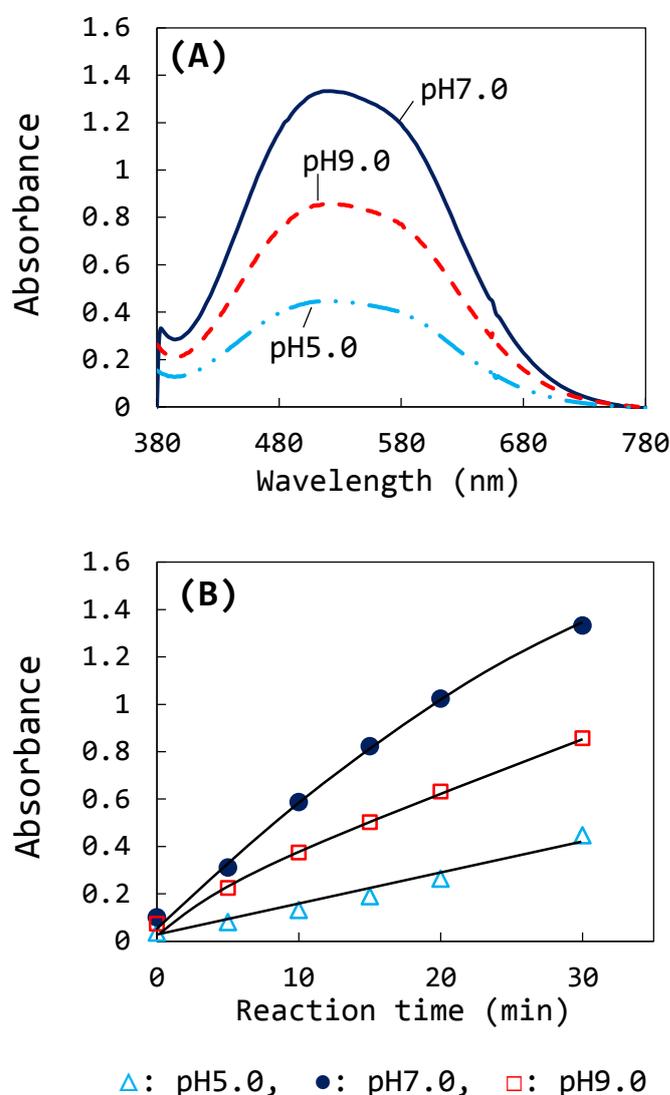


Fig.1 Plots of absorbance of produced dye versus reaction time in dAT/dAPE mixed solution.

[Reaction condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, temperature ; 30°C .]

ることがわかる。

一方、図 1 (B) に示した最大吸収波長 (516nm) での重合反応速度であるが、溶液 pH にかかわらず反応時間とともに緩やかに増大する曲線を描き、pH 7.0 の生成速度が最も速く、pH 9.0, pH 5.0 の順で遅くなった。このことから、dAT と dAPE との重合反応は pH 7 付近が最適 pH であることがわかる。

3.2 ジュート繊維の染色挙動

3.2.1 染色ジュート繊維の K/S-波長曲線

dAT/dAPE/H₂O₂ 染色システムでのジュート繊維の染色性について、染料中間体濃度 2.5×10^{-3} mol/L, EDTA 濃度 5×10^{-3} mol/L, AsA 濃度 1×10^{-2} mol/L, H₂O₂ 濃度 75 mL/L とし、アンモニア水で染浴 pH を 5.0, 7.0 および 9.0 に調整した染料溶液を用いて、温度 40°C, 浴比 1:50 で染色することで調べた。

図 2 に染色ジュート試料の染色時間毎の K/S-λ 曲線を示した。

図から明らかなように、いずれの pH においても 600nm に主ピーク、520nm にショルダーピークを持つ曲線が得られた。このスペクトル形状は水溶液中での吸収スペクトル形状とピーク強度の関係が逆であり、さらに pH が低くなるほど短波長側の 520nm のピークがより強く現れることがわかる。これまでに、dAT/dAPE との重合反応では 2 種類の異性体 (XIVII) が生成する[10]。したがって、重合反応により少なくとも 2 種類の染料が合成されていると考えられ、それらの染料の生成比率が pH によって異なり、染着濃度の違い (ピーク強度の違い) に現れたものと考えられる。現時点では、この 2 種類の染料が繊維に染着していると考えるのが妥当なところであろうが、いずれの染料がどちらのピークを示すかは不明である。しかし、一般に酸化染毛時には pH 9.0~10.0 のアルカリ条件下にて行われていることから、以下では pH 9.0 での K/S-λ 曲線における最大吸収波長 (600nm) の K/S 値を見かけの表面染着濃度として検討を進める。

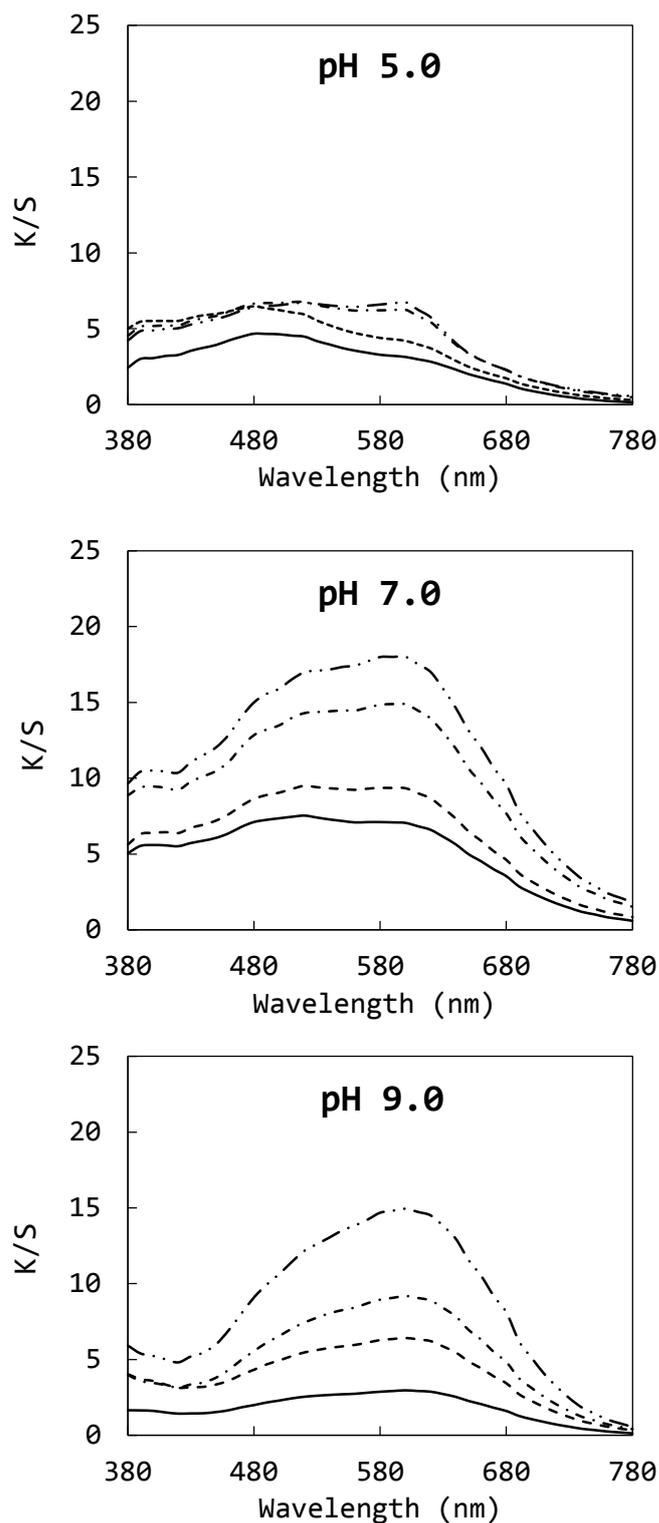
3.2.2 染色ジュート繊維の K/S-t 曲線

図 2 の K/S-λ 曲線での K/S 値を用いて染色時間毎にプロットした K/S-t 曲線を図 3 (A) に、図 3 (B) には染料中間体濃度を 2 倍とし、その他の条件は図 3 (A) と同様に染色した場合での K/S-t 曲線を示した。

まず、図 3 (A) において、pH 7.0 での染色速度が最も速く、pH 9.0 で遅くなり、pH 5.0 でのそれが最も遅くなった。この結果は、図 1 に示した水溶液中での染料生成速度挙動と一致しており、繊維表面溶液での反応においてもバルク溶液と同一の pH 依存性があると考えられる。一方、染料中間体濃度を 2 倍とした場合の染色速度 (図 3 (B)) では、pH 7.0 と 9.0 で同じ曲線を描き、pH 5.0 の染色速度がかなり遅くなっている。これらの染色速度を染料濃度の低い場合のそれと比べると、いずれの pH でも増大しているが、pH 5.0 での染色速度がわずかな増大であったのに対して、pH 7.0 と 9.0 で染色速度は著しく増大した。特に、pH 9.0 での増大が大きい。このことについて、染料中間体濃度によって染料生成反応速度の pH 依存性が変化するとは考え難く、pH 7.0 および 9.0 では生成量が飽和染着量となる繊維表面濃度に達しているためと考えられる。

3.2.3 H₂O₂ 濃度の影響

図 4 に H₂O₂ 濃度 5 mL/L とし、その他の条件は図 3 と同様の条件にて染色した場合の K/S-t 曲線を示した。



Dyeing time : 5(-), 10(---), 20(--), 30(----)minutes.

Fig.2 Plots of K/S versus wavelength for the jute fiber dyed with dAT/dAPE dyeing system with 75mL/L H₂O₂.

[Dyeing condition: dye concentration ; 2.5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, dye temperature ; 40°C, liquor ratio ; 1:50.]

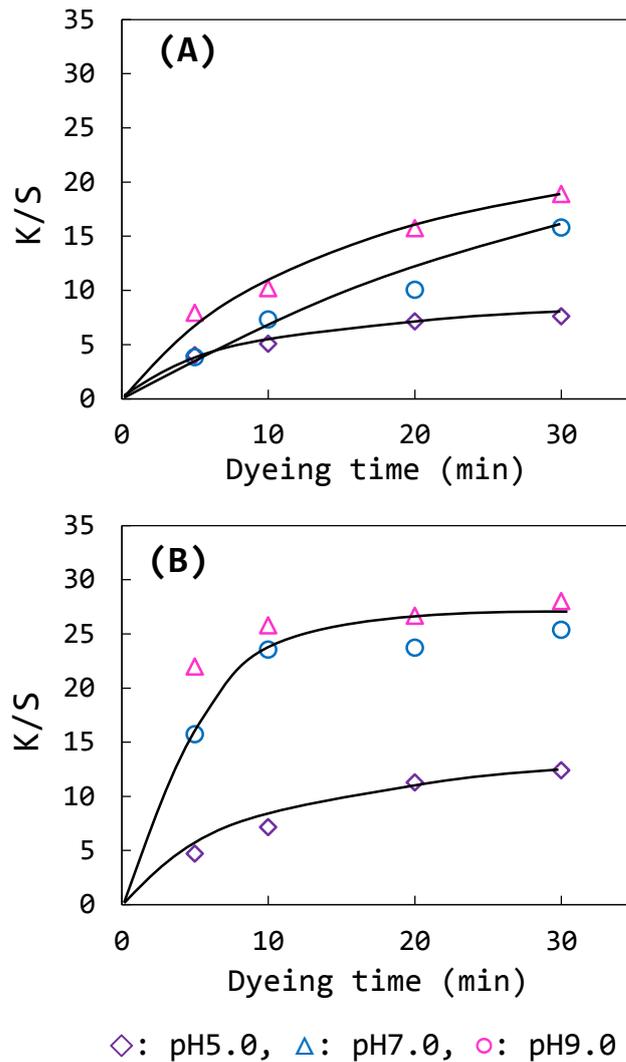


Fig.3 Plots of dye uptakes versus dyeing time for the intact jute fiber dyed with dAT/dAPE dyeing system with 75mL/L H₂O₂.
 [Dyeing condition : dye concentration ; 2.5×10⁻³mol/L(A), and 5×10⁻³mol/L(B) , EDTA concentration ; 5×10⁻³mol/L, AsA concentration ; 1×10⁻²mol/L, dye temperature ; 40°C, liquor ratio ; 1:50.]

まず、図 4 (A) の結果であるが、pH9.0 での染色速度曲線が染色初期での染着量が低く、10 分後より増大する S 字型曲線を描いたが、pH7.0 および 5.0 では通常の緩やかに時間とともに染着量が増加する曲線を描いた。図 3 (A) の H₂O₂ 濃度 75mL/L での結果と比較すると、pH7.0 では染色速度曲線が一致し染着量は変わらなかったが、pH5.0 での染色速度は H₂O₂ 濃度 5mL/L の系の方が高くなった。また、S 字型となった pH9.0 でも染色時間が長くなると染着量は H₂O₂ 濃度 5mL/L の系の方が高くなった。

一方、染料濃度を 2 倍とした場合の染色速度 (図 4 (B)) では、いずれの pH においても緩やかに増大する曲線となり、染色速度としては pH7.0>9.0>5.0 の順で遅くなった。さらに、75mL/L H₂O₂

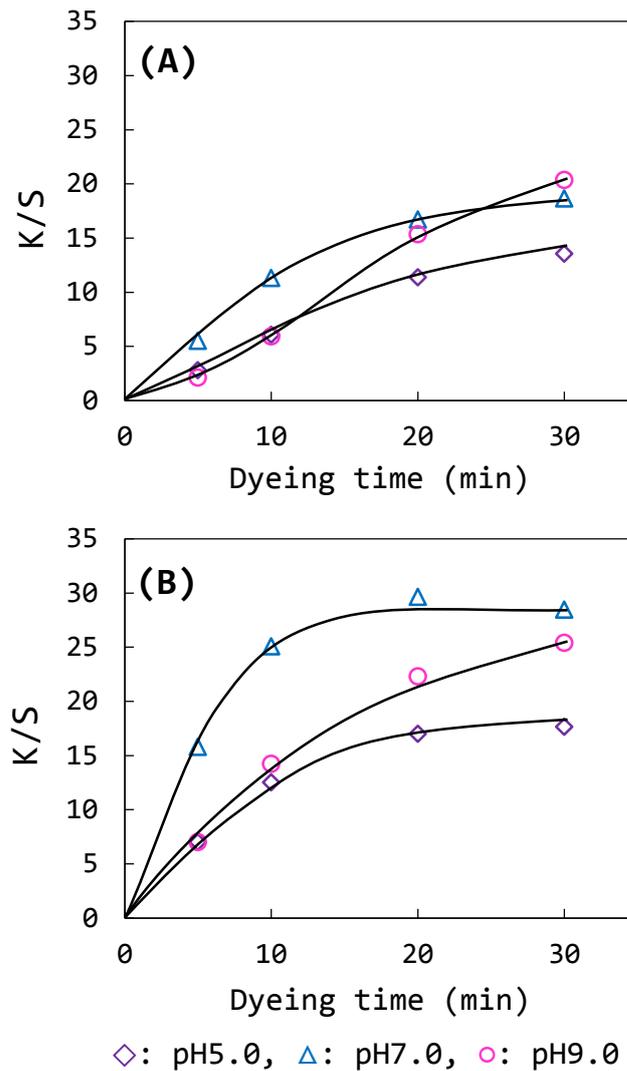


Fig.4 Plots of dye uptakes versus dyeing time for the intact jute fiber dyed with dAT/dAPE dyeing system with 5mL/L H₂O₂.

[Dyeing condition : dye concentration ; $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (A), and $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (B), EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, ASA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, dye temperature ; 40°C , liquor ratio ; 1:50.]

系 (図 3 (B)) と比較してみると、pH 7.0 の染着量はほぼ同じであったが、pH 9.0 では染着量が低下し、pH 5.0 では増加する結果となった。

以上のような H₂O₂ 濃度が低くなることによって染着量が増加する現象は、羊毛繊維を基質として行ってきたこれまでの実験では見られない結果であり、羊毛繊維での染色では、染料中間体の組み合わせおよび溶液 pH によって程度の差はあるものの、H₂O₂ 濃度 75mL/L での染着量が 5mL/L でのそれよりも高くなっている[1].

図 5 に本実験で使用した dAT/dAPEH₂O₂ 染色系で H₂O₂ 濃度を 5mL/L および 75mL/L として染浴 pH を 9.0 に調製した染料溶液で羊毛繊維を染色した染色布の染色速度曲線結果を示した。H₂O₂ 濃度

の高い系（75mL/L）での染色速度曲線が低い系（5mL/L）と比べて速いことがわかるが、これまでこの現象を H_2O_2 濃度が高いほど繊維表面で発生するラジカル量が高く、それにともない繊維表面染料濃度が高くなることで染着量が高くなると解釈してきた。

しかし、今回得られた結果では、 H_2O_2 濃度によって繊維表面染料濃度が異なることを意味しており、繊維表面溶液層での反応を重合反応のみを考慮するだけでは説明できないことを示唆するものである。

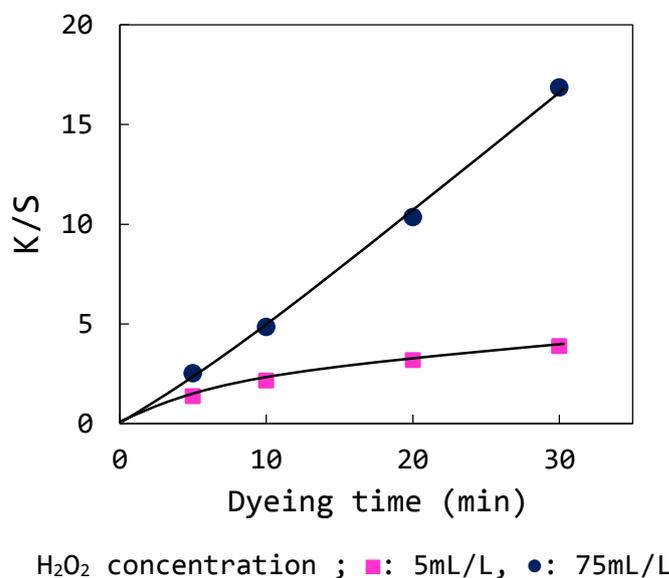


Fig.5 Plots of dye uptakes versus dyeing time for the wool fiber dyed with dAT/dAPE dyeing system at pH 9.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, dye temperature ; 40°C , liquor ratio ; 1:40.]

3.3 ジュート繊維構成成分の影響

酸化染料染色系は H_2O_2 を含んだ系であることから、繊維基質が H_2O_2 による酸化分解作用を受けることは周知の事実である[10]。本染色系においても、ジュート繊維に対しては中間ラメラの構成成分であるリグニンやヘミセルロースの分解や色素成分の分解などが考えられる。しかしながら、これまでの毛髪や羊毛に対する酸化染料染色においても、酸化染料の生成反応および染着挙動に対する繊維基質成分の分解反応の影響については論じられていない。

そこで、まず繊維基質成分に対する酸化分解作用が酸化染料染着挙動に影響をおよぼすかについて検証することとする。ここでは、あらかじめ H_2O_2 で処理を施し染色中に容易に分解作用を受ける成分を除去した H_2O_2 前処理ジュート繊維を調製し、その処理繊維の染色挙動をこれまでと同様の染色条件により検討することとした。

3.3.1 H_2O_2 前処理ジュート繊維での K/S-t 曲線

H_2O_2 前処理ジュート繊維をこれまでと同様に dAT/ dAPE/ H_2O_2 染色システムで染色した結果、得ら

れた H_2O_2 処理染色ジュート繊維の $\text{K/S}-\lambda$ 曲線は、いずれも未処理染色ジュート繊維での結果と同形のスペクトル曲線を描き、吸収波長および最大吸収波長についても同じであった。そこで、未処理染色ジュートの場合と同様に最大吸収波長 600nm での K/S 値を用いて以下に $\text{K/S}-t$ 曲線について検討した。

図 6 に図 4 と同様の条件にて H_2O_2 前処理ジュート繊維を染色した場合の $\text{K/S}-t$ 曲線を示した。まず、染料濃度が低い系での結果 (図 6 (A)) において、未処理染色ジュートでの結果 (図 4 (A)) と比べると、いずれの pH においても得られた染色速度は著しく低くなっているが、未処理ジュート

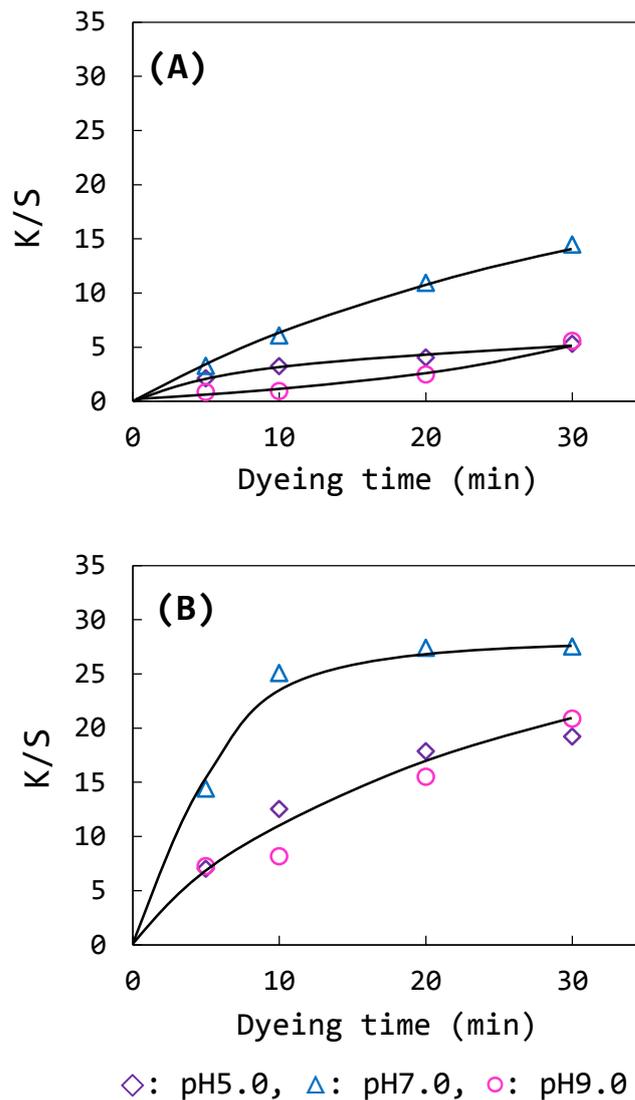


Fig.6 Plots of dye uptakes versus dyeing time for the H_2O_2 treated jute fibers dyed with dAT/dAPE dyeing system with 75mL/L H_2O_2 .
 [Dyeing condition : dye concentration ; $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (A) and $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (B), EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, dye temperature ; 40°C , liquor ratio ; 1:50.]

繊維の場合と同様に pH7.0 の染色速度が高く、pH9.0 および 5.0 で遅くなっていることがわかる。しかし、未処理ジュート繊維の場合と異なり pH9.0 での染色速度が最も低く、かつ、染色初期ではほとんど染着されず時間とともに染着量が増大する下に凸の曲線形状となっている。一方、染料濃度が高くなると (図 6 (B)), いずれの pH の染色速度も増大し、pH7.0 での染色速度は未処理ジュート繊維での染色速度と変わらなかったのに対して、pH5.0 での速度は未処理ジュート繊維の速度よりも増大し、逆に pH9.0 での速度は低下する結果となっている。

また、図 7 に H₂O₂ 濃度を 5mL/L に低下させた場合の染色挙動について図 5 と同様の条件にて検討した結果を示した。

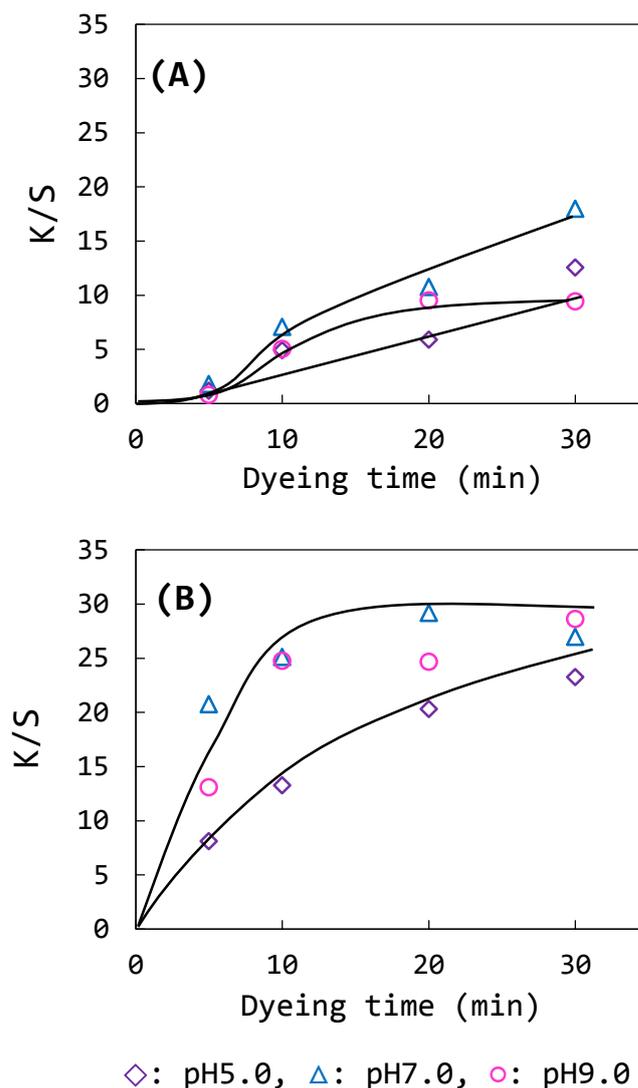


Fig.7 Plots of dye uptakes versus dyeing time for the H₂O₂ treated jute fiber dyed with dAT/dAPE dyeing system with 5mL/L H₂O₂.

[Dyeing condition : dye concentration ; $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (A) and $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (B), EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, dye temperature ; 40°C , liquor ratio ; 1:40.]

まず、染料中間体濃度が低い系での結果（図 7 (A)）では、いずれの染色速度曲線も図 5 (A) に示した未処理ジュート繊維での pH 9.0 で見られた染色速度曲線と類似の曲線が得られた。すなわち、染色時間 5 分の染色初期ではほとんど染着が見られず、時間が経過するとともに染着していく染色速度曲線を描いた。また、図 5 (A) の H₂O₂ 濃度 75mL/L での結果と比較すると、pH 7.0 の 10 分以降の染着量はほぼ変わらないと言えるが、pH 5.0, pH 9.0 のそれは H₂O₂ 濃度 5mL/L の系の方が高くなった。

さらに、染料濃度を 2 倍とした場合（図 7 (B)）では、いずれの染色速度曲線も通常の緩やかに時間とともに染着量が増加する曲線を描き、pH 7.0 の染色速度が最も速く、pH 9.0, 5.0 の順で遅くなった。これらの結果を H₂O₂ 濃度 75mL/L での結果（図 6 (B)）と比較すると、pH 7.0 の染色速度はほとんど変わらないが、pH 5.0 および 9.0 で染色速度が増加していることがわかる。

以上述べたように、H₂O₂ 前処理ジュート繊維の染着挙動は未処理ジュート繊維のそれと比べ明らかに異なった。これは H₂O₂ 処理で主に分解作用を受け除去された成分が、繊維表面溶液層での一連の染料生成反応に何らかの影響をおよぼしているためであると考えざるを得ない。

3.3.2 含有金属量におよぼす H₂O₂ 処理の影響

染料生成反応におよぼす影響であるが、その一つとして、H₂O₂ 処理によって繊維構成成分が抽出除去された際に重合反応の触媒として働く重金属も同時に除去され、繊維表面での酸化重合反応量が低下したことが考えられる。

そこで、H₂O₂ 処理前後におけるジュート繊維に含有する金属種を蛍光 X 線分析により求め、その組成比の結果を表 1 に示した。この表での未処理ジュート繊維の結果から、金属元素としては軽元素である K, Ca, Al, 遷移金属である Ti, Mn, Fe が含まれているが、H₂O₂ 処理によって Al と Fe 以外の金属元素は検出限界以下に低下していることがわかる。このことから、H₂O₂ 処理によって中間ラメラ構成成分の一部が分解抽出されたことを示すが、Al や Fe は抽出された構成成分には含まれず残存

Table.1 Metal amount of the jute fibers and H₂O₂ treated jute fibers.

Metallic element	X-ray fluorescence spectrometer (%)	
	Jute fibers	H ₂ O ₂ treated jute fibers
Al	14.2	35.7
K	6.3	ND
Ca	37.4	ND
Ti	1.9	ND
Mn	0.9	ND
Fe	11.0	16.3

ND means that only a few values cannot detect.

構成成分に結合していると考えられる。したがって、酸化重合反応の開始剤として働くヒドロキシラジカル生成の触媒は Fe であると考えられる。しかし、表 1 の結果は検出された元素の組成比であり量的関係は不確かであるため、Fe に関して ICP 測定を行った。その結果、未処理ジュート繊維では 64.2mg/kg、H₂O₂ 前処理ジュート繊維では 72.1mg/kg となり、H₂O₂ 処理によって Fe はほとんど抽出除去されないことがわかった。このように、重合反応の触媒となる Fe 量が H₂O₂ 処理によって変化しなかったことは、H₂O₂ 前処理ジュート繊維の場合でも未処理の場合とほぼ同様の酸化染料生成反応が生じていると考えられる。しかし、繊維表面層での酸化重合反応に関与する Fe は繊維の最外面層に存在するものであり、H₂O₂ 処理によって繊維全体として Fe の含有量が変化しなかったとしても表面部分の Fe が抽出除去されている可能性は否定できない。

そこで、実際の染色過程での染料生成挙動の様子を観察することから、未処理ジュート繊維と H₂O₂ 前処理ジュート繊維での酸化染料生成量の比較することとした。

3.4 ジュート繊維と染色溶液の着色の様子

dAT/dAPE/H₂O₂ 染色システムにおいて、染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L、EDTA 濃度 5×10^{-3} mol/L、AsA 濃度 1×10^{-2} mol/L、H₂O₂ 濃度 75mL/L とし、アンモニア水を用いて染浴 pH を 5.0、7.0 および 9.0 に調製した染料溶液を調製後、ジュート繊維を投入し、所定時間での染色の様子を写真撮影したものを示す。図 8 に未処理ジュート繊維、図 9 に H₂O₂ 前処理ジュート繊維を添加した容器を示した。

まず、pH 5.0 での着色現象について着目してみると、いずれの容器においても、繊維束そのものは着色し時間とともに濃くなっていく様子が、バルク溶液でも赤茶色の着色が時間とともに全体に広がり濃くなっていく様子が観察でき、その着色挙動は両繊維間で大差ないように見える。このことは未処理および H₂O₂ 前処理ジュート繊維における繊維表面層での酸化重合反応はほとんど変わらないことを示しており、H₂O₂ 処理によって繊維表面での酸化重合の反応性能は低下していないものと考えられることができる。

それに対して、染浴 pH 7.0、9.0 での着色現象は、pH 5.0 でのそれとは大きく異なっている。まずバルク溶液層であるが、pH 7.0 での 20 分染色 H₂O₂ 前処理ジュート繊維の容器を除いて、いずれの容器でも不均一に染料が点在浮遊している様子が観察できる。一方、pH 9.0 で、未処理ジュート繊維では pH 5.0 と同様に繊維束が着色している様子が観察できるが、H₂O₂ 前処理ジュート繊維では、バルク溶液の染料生成も少なく、繊維束はほとんど染色されていない様子が見てとれる。この現象もまた、容器中で生じている現象を繊維表面溶液層での酸化重合反応のみで起こっているとする考えでは説明できないことを示すものである。

3.5 ジュート繊維色素におよぼす H₂O₂ 処理の影響

この酸化重合反応以外の反応であるが、第 1 章でも明らかなように、繊維に収着した染料が分解されていたように H₂O₂ が関係した反応であることは容易に想像することができる。その一つの反応に色素の分解反応が考えられる。毛髪を酸化染料染毛剤で染色する場合、同時に黒髪のメルテックス細胞層に存在するメラニン色素も分解している。未処理ジュート繊維も固有の色素を有していることから、本実験系でも色素の分解反応が生じているものと考えられる。

図 10 は、未処理ジュート繊維を EDTA 濃度 5×10^{-3} mol/L、AsA 濃度 1×10^{-2} mol/L、H₂O₂ 濃度 75mL/L とし、アンモニア水を用いて染浴 pH を 5.0 および 9.0 に調製したブランク溶液で、温度 40°C、染色

(A) the intact jute fiber

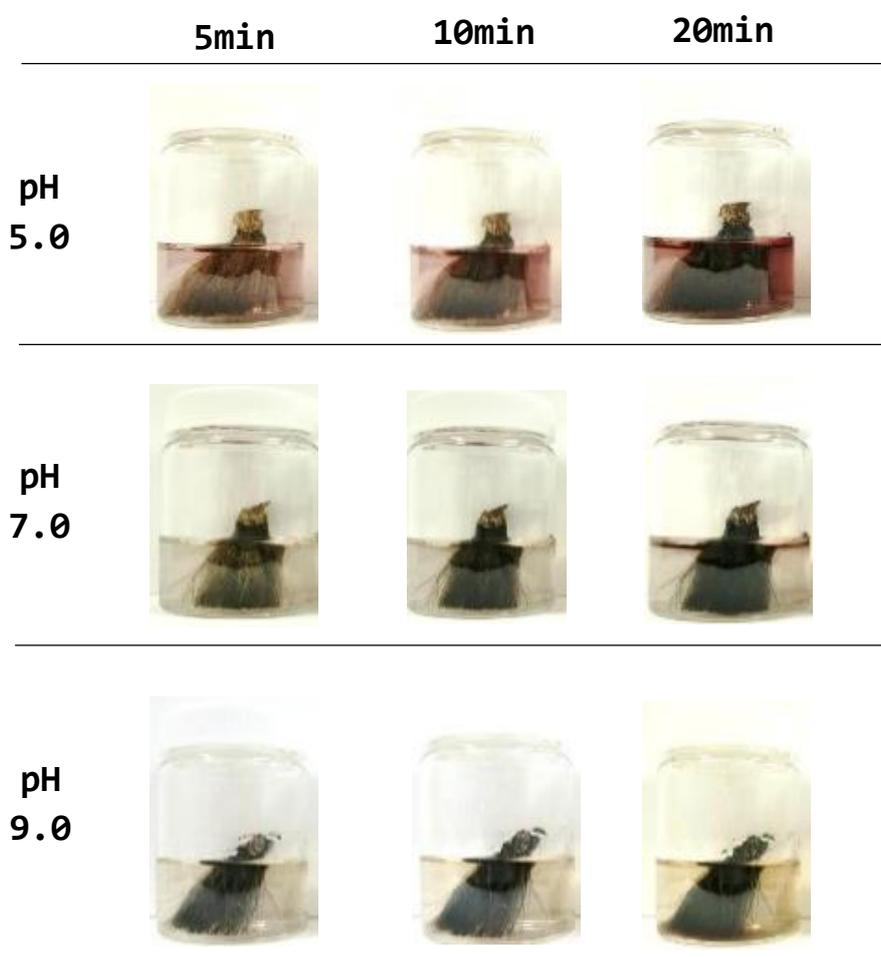


Fig.8 The time-course of change in the dAT/dAPE dye solution on the intact jute fibers at room temperature.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration : 75mL/L.]

浴比 1:50 で処理した試料の処理時間毎の反射率曲線を示したものである。

いずれの pH においても処理時間とともに未処理試料と比べて反射率は増加しており、 H_2O_2 が染色過程中にジュート繊維含有色素を分解することを示している。溶液 pH の影響では、480nm 付近の反射率が pH5.0 よりも pH9.0 は高い値を示しており、pH が高いほど色素分解が進行することがわかる。このことから、酸化染料染色系での染色では少なくとも繊維に含まれる色素成分の H_2O_2 による分解反応が並行して生じていると言える。

(B) the H₂O₂ treated jute fiber

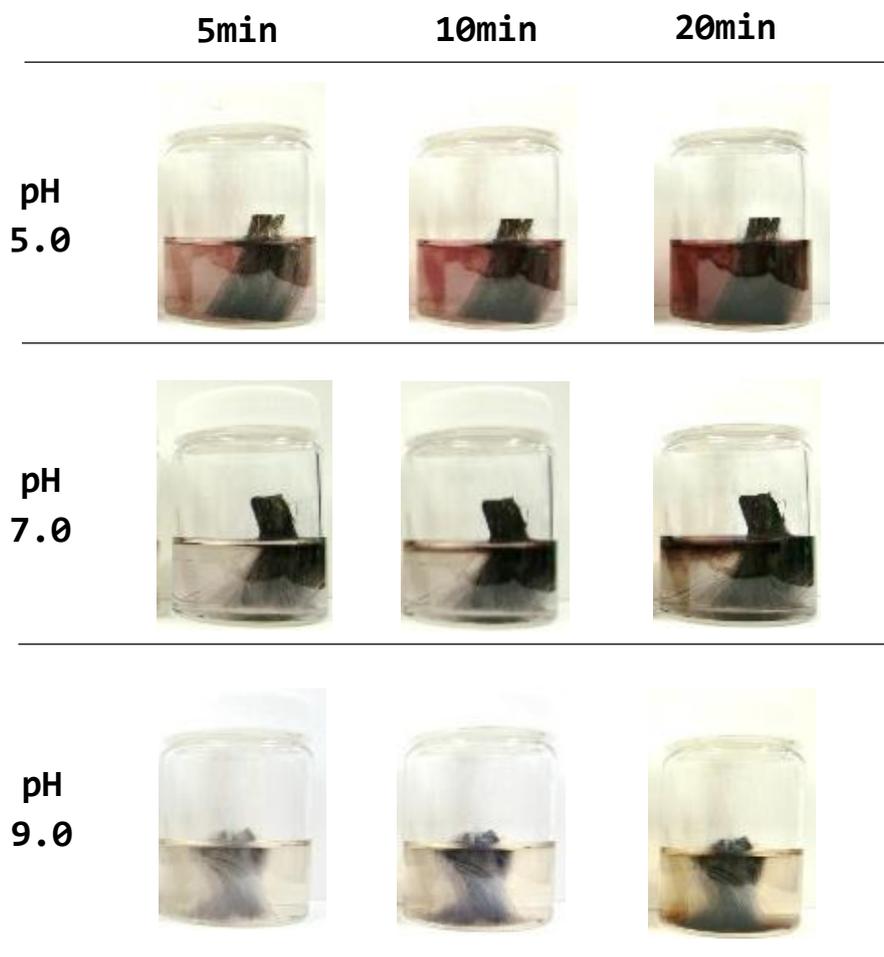
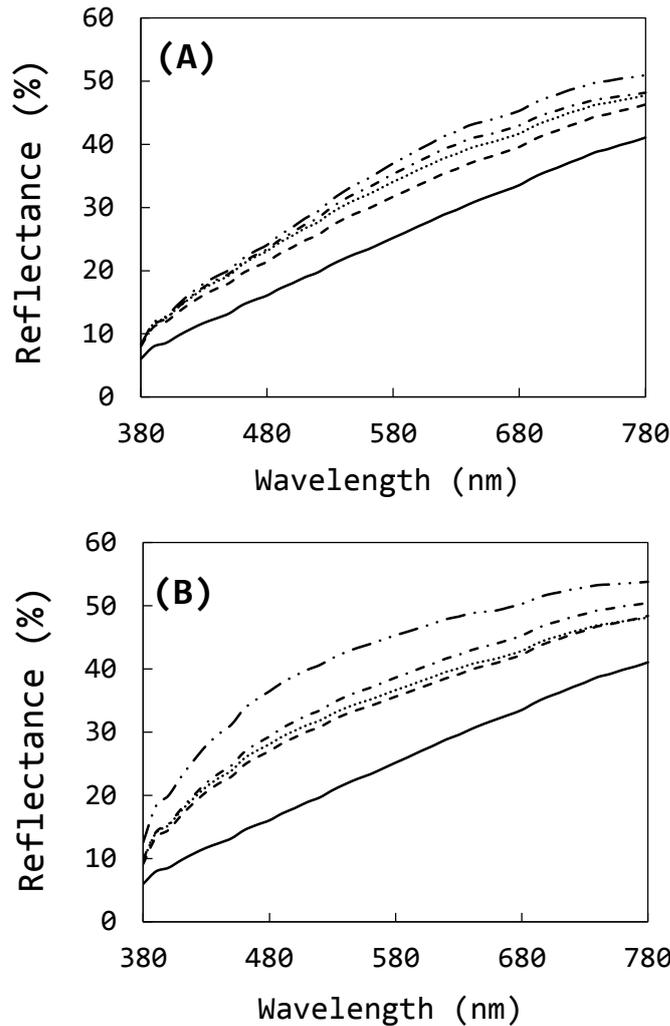


Fig.9 The time-course of change in the dAT/dAPE dye solution on the H₂O₂ treated jute fibers at room temperature.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H₂O₂ concentration : 75mL/L.]

3.6 バルク溶液中の生成酸化染料におよぼす H₂O₂ 処理の影響

続いて、溶液中での生成酸化染料におよぼす H₂O₂ の分解作用について検討した。図 1 では、dAT/dAPE 水溶液中の溶存酸素のみで重合する染料の生成挙動を示したが、染色系は H₂O₂ 反応系であることから、H₂O₂ 濃度 5mL/L とし、その他の条件は図 1 と同様の条件にて調製した dAT/dAPE 水溶液中で生成する染料の可視吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルは、溶液 pH にかかわらず H₂O₂ 無添加系で得られたスペクトルと変わらなかった。このことから H₂O₂ 添加の影響について、最大吸収波長での吸光度を経時変化毎にプロットした染料生成速度曲線を求め (図 11)、図 1 の結果と比較した。

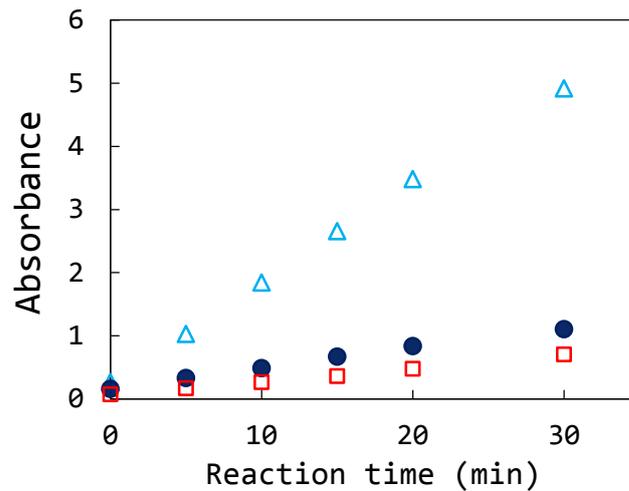


Treating time : 5(---), 10(...), 20(-.-), 30(----)minutes.
 initial jute sample(-),

Fig.10 The influence of the decomposition reaction of jute fiber component at pH 5.0(A) and pH 9.0(B).

[Treating condition : EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 75mL/L.]

図から明らかなように、pH 5.0での吸光度が高くなっており、 H_2O_2 添加により酸化重合反応が増大することがわかる。それに対して、pH 7.0および9.0では無添加での生成量と比べてわずかであるが低くなっている。pH 5.0における生成染料の増大は酸化重合反応の開始剤として作用するラジカルが溶液中の微量金属により生成したことによるものである。ラジカル生成は溶液 pH が高い系においても生成することから pH 7.0以上の高い pH 溶液中でも重合反応は無添加系よりも増大すると考えられるものの、染料生成速度は低下している。このことは H_2O_2 添加溶液中では生成した染料が H_2O_2 によって酸化分解していることを示すものである。これらの結果より、繊維束の染色現象の様子を撮影し



△: pH5.0, ●: pH7.0, □: pH9.0

Fig.11 Plots of absorbance of produced dye versus reaction time in dAT/dAPE mixed solution with 5mL/L H₂O₂.

[Reaction condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H₂O₂ concentration ; 5mL/L, temperature ; 30°C.]

た図9のバルク溶液の着色現象の差異が生成染料の分解度の差によるものであることは明らかである。

3.7 繊維表面層の生成酸化染料におよぼす H₂O₂ 処理の影響

前項で述べたように、酸化染料染色系では、酸化重合開始剤である H₂O₂ がジュート含有色素およびバルク溶液中の生成酸化染料を分解していることから、ここでは繊維表面溶液層の生成染料に対する作用について図9に示した H₂O₂ 処理ジュート繊維束の染色容器中の様子から再度検討を行う。

図9での容器中の染着状態からは、pHが高くなるにつれてバルク溶液中の着色状態および繊維束の着色状態が薄くなっていることがわかる。特に、pH9.0染色系での繊維束の着色は薄く、pH7.0の着色状態とは明らかに異なっている。先にも述べたが、反応触媒となるFe量に変化がなかったことから、この系においても繊維表面層での酸化重合反応は未処理ジュート繊維の場合とほとんど変わらないと考えられる。したがって、この現象は生成した酸化染料が分解したことによるものであると考えざるを得ない。すなわち、H₂O₂は酸性では安定であるが、アルカリ性で



のように解離して、より強力な求核試薬のパーヒドロキシアニオン (HO₂⁻) を生じるが、H₂O₂のpKaは11.6である[1]ことから、pHが高くなるほど解離が進みHO₂⁻濃度が増大する。そのため、pH7.0よりpH9.0の方が繊維束およびその周辺の生成染料が分解されたものと考えることができる。この考えは、下に凸となる曲線が得られなかった染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L の H₂O₂ 処理ジュート繊維染色系において、浴pHを10.0とした場合のK/S-t曲線(図12)が明らかに染色初期に下に凸となる曲線が得られたことから支持される。

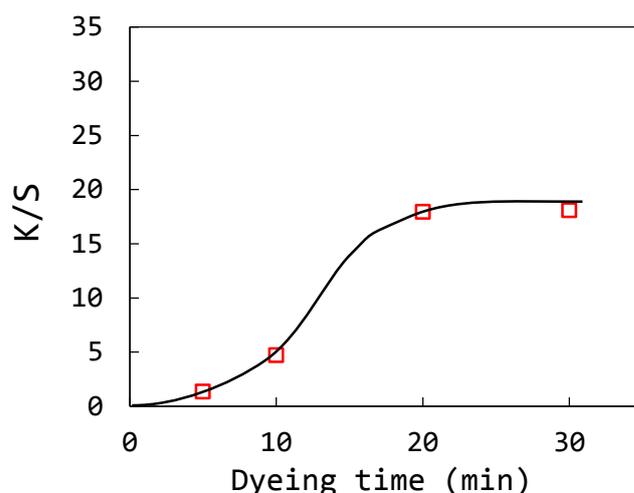


Fig.12 The effect of HO_2^- on the uptake of oxidation dyes for the H_2O_2 jute fiber dyed with dAT/dAPE dyeing system with 75mL/L H_2O_2 . [Dyeing condition: dye concentration; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, dye bath pH; 10.0, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, dye temperature ; 40°C , liquor ratio ; 1:50.]

一方、pH 5.0 において生成染料の分解が起こっているかどうかは、容器内の染着状態からは明確ではない。しかし、染色後のサンプルを確認したところ、pH 9.0 では原試料と比較すると艶があり、滑らかな触感であるのに対し、pH 5.0 では艶がなく、かさかさした触感となり手触り感に変化がみられた。この感触の差異はジュート繊維構成分子への作用の違いによるものであり、pH 5.0 での染色においても繊維構成分子に対して酸化作用をおよぼしていることを示すものである。この場合の作用種はフェントン反応による金属を触媒として生成するヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) やスーパーオキシドアニオンラジカル ($\cdot\text{O}_2^-$) のラジカル種が考えられる[5]。ラジカル発生量は水素イオン量に依存し、pH が低いほど発生量が大きくなる[8]。また、酸性条件下では H_2O_2 は安定であり、解離はほとんど起こらない。このことから、フェントン反応によりラジカル生成速度が最も大きいと考えられている pH 3.0[10]での染色容器中での着色状態を観察した。図 13 に、染色条件を中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、AsA 濃度 $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 75mL/L、染浴 pH を 3.0~9.0 として、繊維束の下半分を染液に浸漬させて 20 分放置させた場合の染色容器の様子の写真を示した。

写真から明らかなように、染浴に浸漬しているジュート繊維は全く着色していないのに対して、染浴より出ている繊維束は着色している。この現象は、pH 3.0 においても繊維表面で酸化重合反応は生じており、その染料は染浴に浸漬された部分ではラジカルにより分解消失され、繊維間にできた隙間を毛細管現象により拡散した染料は分解されずに着色したことを示している。この結果から、繊維表面で生成するラジカルは酸化染料の重合開始剤として働くだけでなく、生成酸化染料の分解種としても作用していると考えられることができる。

以上のように、酸化染料染色系では繊維表面層において浴 pH の違いによって分解種は異なるものの生成染料分解反応が酸化重合反応と同時に進行していることは明らかである。

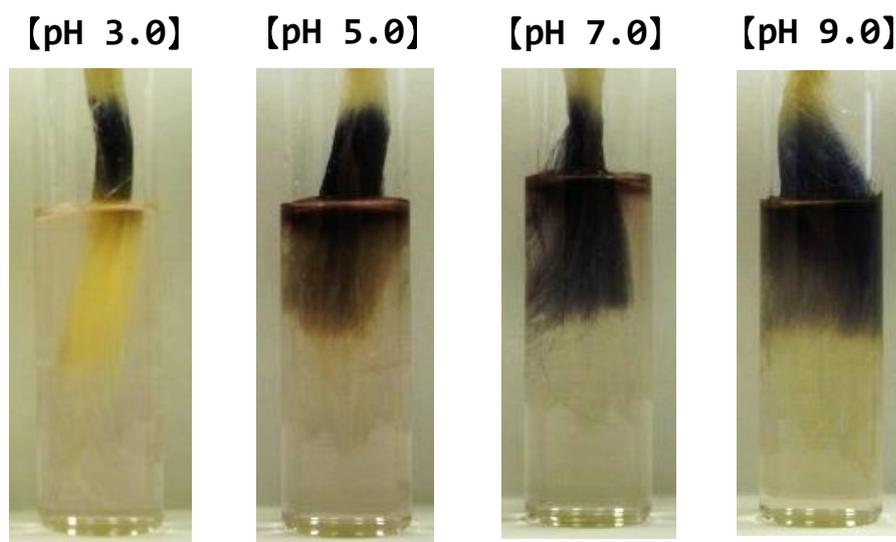


Fig.13 The sample of H₂O₂ treated jute fiber dyed at room temperature for 20 minutes with dAT/dAPE dyeing system at different dye bath pH.

[Dyeing condition : dye concentration; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H₂O₂ concentration : 75mL/L]

4. 考察

これまで羊毛繊維を基質として酸化染料染色系での染着挙動について主に繊維に染着した染料濃度より検討してきた。本実験では基質をジュート繊維に替え同様の方法で検討を行ったが、羊毛繊維の染着挙動では見られなかった挙動が見出された。この差異については、3.3項でも述べたように繊維表面層での反応を酸化重合反応のみとした機構では説明することはできない。そこで、再度本実験で得られた K/S-t 曲線を繊維表面層で酸化重合反応と同時に生成染料分解反応が進行しているとした新たな機構（繊維表面重合・分解競争反応機構）により考察することを試みる。

4.1 生成染料分解反応の影響

繊維表面重合・分解競争反応機構に従えば、K/S-t 曲線は分解種による分解を免れた酸化染料の一部が浸透吸着した経時変化量を示す曲線であると言い直すことができる。したがって、まず染浴 pH により通常の増加曲線を描いたり染色初期に下に凸となる S 字型曲線を描いたりする原因は、生成染料を分解する分解種の種類と濃度に依存する分解反応の寄与度の差異によるものと言える。分解種としては既に述べたように主にラジカルと HO₂⁻であるが、いずれの分解種も染浴 pH によってその生成量は変化する。HO₂⁻は (1) 式にしたがって染浴 pH に応じた平衡関係を保ち、その生成量は pH が高くなるほど増加する。それに対して、ラジカルは繊維表面の金属イオンを触媒として発生するため染色系の条件に依存するものの染色中一定量発生している。

また、pH5.0でのK/S-t曲線でS字型曲線が認められないことからラジカルの生成染料分解力はHO₂⁻のそれに比べて弱いと考えられる。

例えば、pH5.0ではHO₂⁻の生成量はわずかであるため主な分解種はラジカルであるが、この場合、生成ラジカルは一定の割合で染料生成反応および染料分解反応に関わり、染色時間とともに繊維表面層の染料濃度は増加するため、K/S-t曲線はなだらかな増加曲線を描くことになる。それに対して、主な分解種がHO₂⁻となる染浴pHが高い系では、繊維表面層には一定量のHO₂⁻が供給され続け、染色中常に一定量の生成染料が分解される。したがって、染料生成量が低い染色初期でも一定の分解反応は生じるため染着できる染料濃度が低くなるが、染色時間とともに生成染料濃度が増加するのに対し、分解される染料は一定であるため、染着に有効な染料濃度は染色時間とともに増加することになる。その結果として、K/S-t曲線は染色初期に染着量が低く、ある染色時間を変曲点として染着量が増大する。すなわち、染色初期において生成染料濃度が高くなる系やHO₂⁻発生量が低い系では、染色時間とともに増加する曲線を描くことになり、下に凸となるS字型曲線は染色初期において分解反応が優る場合において現れると言える。

また、当然のことであるが、この分解反応量はH₂O₂添加量の増加とともに増大する。このことは、図7および8に示したH₂O₂濃度が75mL/Lと5mL/LでのH₂O₂前処理ジュート繊維に対する染色速度において、染浴pH5.0および9.0のいずれの系でも5mL/Lでの染色速度が75mL/Lでのそれより速い結果となったことから明らかである。すなわち、75mL/Lの方が5mL/LよりpH5.0ではラジカル発生量が、pH9.0ではHO₂⁻生成量が高く、それにより75mL/Lでは生成染料量に対する染料分解量の割合が高くなるのに対して、5mL/Lではその割合が低く、5mL/Lの方が繊維表面溶液層での染着有効染料濃度が高くなったためである。

4.2 ジュート繊維成分分解反応の影響

ラジカルとHO₂⁻は生成染料だけでなくジュート繊維の構成成分である色素も分解することは既に示した(図10)。この分解反応は生成染料の分解反応との競争反応であり、染色中に同時に進行するため、未処理ジュート繊維ではラジカルやHO₂⁻の作用が分散することになる。このことが、未処理ジュート繊維の染色速度(例えば、図4)とH₂O₂前処理ジュート繊維の染色速度(例えば、図7)の差違として現われている。

図4と図7の結果を例とした場合、染料中間体濃度が2.5×10⁻³mol/Lの系では、未処理ジュート繊維の染色速度がH₂O₂前処理ジュート繊維のそれより速くなっているが、これは分解種が繊維色素の分解に消費される生成色素の分解が抑制されたためであると考えられる。それに対して染料中間体濃度が5×10⁻³mol/Lの系では、染浴pHによって挙動が異なり、pH7.0では分解種として働くラジカル発生量およびHO₂⁻生成量が少なく、見かけ上いずれの繊維でも染着量が飽和したのに対し、pH9.0では未処理ジュート繊維では繊維色素が分解され、その分生成染料の分解が抑制されたため、H₂O₂前処理ジュート繊維の染色速度より速くなった。

一方、pH5.0では触媒となる金属イオン量が変わらないことから未処理ジュート繊維もH₂O₂前処理ジュート繊維もラジカル発生量は同じである。発生したラジカルは未処理ジュート繊維では、染料重合および繊維色素と生成染料の分解に消費されるが、H₂O₂前処理ジュート繊維では重合と生成染料の分解に消費される。発生ラジカルの作用が分散する未処理ジュート繊維では、染料重合量に消費さ

れるラジカル量が減少するため分解を免れた酸化染料量が H_2O_2 前処理ジュート繊維での場合より低下するために染色速度が遅くなったと考えることができる。

以上のように、本実験で得られたジュート繊維の染色挙動は、繊維表面層で酸化重合反応と同時に生成染料分解反応が進行しているとした繊維表面重合・分解競争反応機構によって概ね説明することができた。しかし、図 6 に示した羊毛繊維の結果では、 H_2O_2 濃度 75mL/L の染色速度が 5mL/L のそれよりも明らかに速くなっており、 H_2O_2 濃度 75mL/L の方が繊維表面層での染着有効な染料濃度が高いことを示している。この結果はジュート繊維での結果（図 4, 5）とは全く逆の結果であり、この違いを繊維表面重合・分解競争反応機構のみで説明することはできない。

4.3 電子伝達反応機能の関与

既に述べたように繊維表面重合・分解競争反応機構における生成染料分解反応は被染繊維の種類には関係しないことから、この羊毛繊維とジュート繊維の染色挙動の差違は、両繊維における酸化重合反応機構の差違によるものと考えられる。

ジュート繊維と同様に艶消し加工（酸化チタン加工）されたナイロンおよびアセテート繊維も酸化染料染色系での染色が可能である。しかし、一定時間経過後重合染料の生成が抑制され、この現象は金属酸化物の触媒活性が染色時間と共に低減するためである[5]。それに対して、羊毛繊維では酸化重合反応が持続し染着量が増大するが、これは繊維内に微量遷移金属の触媒機能を持続させる触媒サイクルを担う電子伝達反応機能が存在するためである[11]。したがって、羊毛繊維とジュート繊維の酸化重合反応機構の差違は、電子伝達反応機能の関与の有無によるものと考えられる。ここで、このことを踏まえ羊毛繊維とジュート繊維の染色挙動の差違について説明を試みる。

酸化重合反応量は、溶液中の H_2O_2 濃度のみならず触媒との接触確率により依存するが、固体触媒による反応は均一触媒と比べかなり制約されているため、染料生成量は H_2O_2 の濃度差ほど顕著な差は現れない。しかし、分解反応量は H_2O_2 濃度が大きく影響をおよぼし 75mL/L と 5mL/L とでは明らかに 75mL/L の方が大きくなる。そのため、触媒能が低下するジュート繊維では重合染料の生成が抑制されるため、分解反応量の大きい 75mL/L の染着量が 5mL/L のそれより低くなるのに対して、触媒サイクルが機能する羊毛繊維では 75mL/L での染料生成量と 5mL/L での生成量との差が時間経過とともに大きくなり、一定量分解されたとしても 75mL/L の染着有効染料濃度が 5mL/L のそれより高くなったためである考えることができる。

以上のように、羊毛繊維とジュート繊維の染色挙動の違いは電子伝達反応機能を考慮することによって説明できたことから、改めて羊毛繊維の固有の特性である電子伝達反応機能が、酸化染料染色システムによるケラチン繊維の染色にとって大変重要な役割を果たしていることが確認できた。

5. 結論

ジュート繊維は、酸化染料重合反応の触媒として働く重金属を含有することから酸化染料重合反応機構に基づき染色することができる。本論文では、EDTA/AsA 添加 dAT/dAPE 染色系におけるジュート繊維の染着挙動を明らかにするとともに、得られた染色挙動を説明するにあたり考慮すべき反応について検討を行った。

まず、未処理ジュート繊維を H_2O_2 濃度 75mL/L 溶液中で染色した結果、時間とともに増加する染

色速度曲線を描き、浴 pH (9.0, 7.0 および 5.0) と染色速度との関係ではバルク溶液中での染料生成速度と浴 pH との関係と一致した。しかし、 H_2O_2 濃度 5mL/L 溶液中で染色した場合、浴 pH が 9.0 では初期染着が抑制され、その後変曲点より染着濃度が増大する S 字型染色速度曲線を描き、さらに、その染着濃度は H_2O_2 濃度 75mL/L (pH 9.0) での染着量よりも高くなることが見い出された。この結果は、 H_2O_2 濃度によって繊維表面染料濃度が異なることを意味しており、繊維表面溶液層での反応を酸化重合反応のみを考慮するだけでは説明できない。

そこで、まずジュート繊維表面で起こり得る H_2O_2 により酸化分解されるジュート繊維構成成分の影響について、 H_2O_2 前処理ジュート繊維の染色挙動より検証を試みた。未処理ジュート繊維の場合と同様に H_2O_2 濃度 75mL/L 溶液中で染色した結果、得られた染色速度は未処理ジュート繊維の染色速度と比べ著しく低くなり、さらに初期染色に下に凸となる S 字型染色速度曲線を描いた。また、 H_2O_2 前処理ジュート繊維に含有される Fe 量が未処理ジュート繊維の Fe 含有量と変わらないことから、未処理ジュート繊維の染色挙動と H_2O_2 前処理ジュート繊維のその違いに、 H_2O_2 によるジュート繊維含有色素の分解反応が関与していることが示唆された。

さらに、調製した染料溶液に浸漬した H_2O_2 前処理ジュート繊維束の染色状態を観察した結果、浴 pH 9.0 の場合、繊維束を覆うように染料が生成しているが、繊維表面近傍では未染色の繊維が観察され、繊維表面近傍では生成した染料が分解している様子を観察することができた。また、生成染料の分解種について検討した結果、染浴 pH が低い場合は主にラジカル種が、染浴 pH が高い場合には主に HO_2^- が分解種として作用していると考えられた。これらの知見に基づき、本実験で得られたジュート繊維の染色挙動を繊維表面層において染料生成酸化重合反応と同時に生成染料分解反応が同時に進行しているとした重合・分解競争反応機構を適用することにより概ね説明することができた。

以上のことから、一般的に酸化染料染色系での染料染着挙動は、重合・分解競争反応機構に従って表面吸着した染料の浸透・拡散挙動を表していると言うことができる。

第 2 章 の ま と め

第 2 章では酸化重合反応の触媒となる重金属を含むジュート繊維を基質に用いて酸化染料染色系で検討した。その結果、これまで羊毛繊維での K/S-時間曲線では見られない K/S-時間曲線を描く染色挙動を見出すことができた。特に、ジュート繊維を過酸化水素で処理した H₂O₂ 前処理ジュート繊維の染色挙動で顕著に見ることができ、この曲線について染料中間体濃度や過酸化水素濃度等の染色条件を変化させて検討し、種々の角度から検討した結果、繊維表面層で生成した酸化染料が繊維表面で分解していることが原因であることが明らかになった。第 2 章での実験事実から繊維表面重合・染色機構と同時進行して生じる分解反応を含めた新たな酸化重合染色機構 (図 14) を以下に提案する。

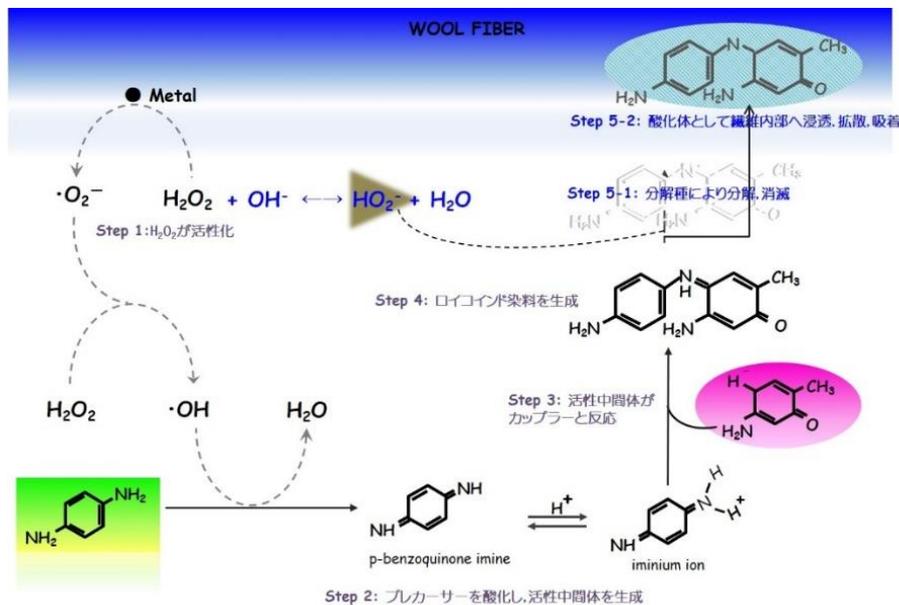


Fig.14 Mechanistic scheme of dye formation in oxidative dyeing system.

これまでの第 2 章までの結果を総合すると、酸化染料染色において得られる染色速度曲線 (K/S-t 曲線) は繊維表面で少なくとも、バルク溶液中で生じる

(1) プレカーサーとカップラーとの重合反応,

バルク溶液中では生じない

(2) プレカーサーの重合反応,

それら ((1) および (2)) の反応により生成した

(3) 酸化重合染料の分解反応,

の結果として繊維表面に吸着した酸化染料の繊維内部拡散と染色と同時に繊維内部に浸透した過酸化水素が引き起こす

(4) 収着染料の分解反応,

による分解消失とが合わさった結果として収着変化量を表したものであるということができた。

引用参考文献

- 1) 上甲恭平, 桑原里実, 吉勝友美, 坂田佳子, *繊維学会誌*, **63**, 205 (2007).
- 2) 桑原里実, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **67**, 176 (2011).
- 3) 桑原里実, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **70**, 248 (2014).
- 4) 上甲恭平, 吉勝友美, *Proc. 11th Int. Wool Tex. Res. Conf. Leeds*, 82FWS, 1 (2006).
- 5) 吉勝友美, 坂田佳子, 菅井實夫, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **63**, 264 (2007).
- 6) A. Mukherjee, P. K. Ganguly and D. Sur, *J. Text Inst.*, **84**, 348 (1993).
- 7) X. Guo, S. Zhang, and X. Shan, *J. Hazardous Materials*, **151**, 134 (2008).
- 8) 河原豊, 川田雄輔, 遠藤利恵, 南秀明, 西内滋典, *繊維学会誌*, **61**, 142 (2005).
- 9) G.S.Egerton, *J.Soc.Dyers and Colourists*, **65**, 764 (1949).
- 10) Scientific Committee on Consumer Products, *Opinion on exposure to reactants and reaction products of oxidative hair dye formulations*, 6th Plenary, 13.December (2005).
- 11) 田原充, 梁善美, 前川昌子, *繊維学会誌*, **64**, 366 (2008).
- 12) 吉勝友美, 坂田佳子, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **64**, 244 (2008).

第 3 章 酸化染料染色におよぼす酸化染毛剤に含まれる添加剤成分の影響

第 1 章および第 2 章での実験結果より酸化染料染色における染色速度曲線は、繊維表面層で少なくともバルク溶液中で生じる (1) プレカーサーとカップラーの重合反応、また、バルク溶液中では生じない (2) プレカーサーの重合反応、(1) および (2) の反応により生じた (3) 酸化重合染料の分解反応の結果として繊維表面に吸着した染料の繊維内部拡散と染色と同時に繊維内部に浸透した過酸化水素が引き起こす (4) 吸着染料の分解反応による消失とが合わさった (1) ~ (4) の反応の結果としての吸着経時変化量を表したものであることが明らかとなった。

これらのことから、一般的に酸化染料染色系での染料染着挙動は、繊維表面での重合反応と分解反応、さらに繊維内部での吸着染料の分解反応による挙動を表している。

序章で述べたように、染毛剤の反応成分として酸化染料中間体、アルカリ、過酸化水素が含まれるが、その反応成分そのものが製剤の内部にて反応しないように保存性や安定性を保つために種々の添加成分が配合されている。表 1 に染毛剤に配合されている成分を示した。反応成分以外には金属による酸化反応を抑制するための金属封鎖剤としてキレート剤 (EDTA)、金属とは関係なく酸化反応を起こす酸化剤の酸化を防止するための抗酸化剤 (AsA)、製剤の pH を安定に保つための pH 緩衝剤 (炭酸塩) が必須成分として配合されている。その他にも界面活性剤や塩基等の添加剤が添加されている。このように、種々の添加剤を含む繊維表面での反応および繊維内部での反応は (1) ~ (4) の反応による吸着だけでなく、添加成分が一連の反応に何らかの関与する複雑な反応であることが推測されるが、現在、繊維表面重合・分解反応に基づいてこれらの種々の添加成分が表面反応や染着挙動にどのような影響をおよぼすかについて詳細に検討した報告はない。

そこで、第 3 章では種々の添加成分より必須成分を取り上げ、その反応が一連の酸化重合・分解反応におよぼす影響について主に染色速度曲線を中心に検討し、添加剤添加による作用や役割を明らかにすることを目的とした。

Table.1 The ingredients in oxidative dye products.

Materials	Containing stuffs	
	I agent	II agent
Main components	Precursor / Coupler / Alkaline agents	Oxidizing agents
pH conditioner	Alkaline agents / carbonate	Phosphoric acids
Cream base materials	Oil / Surface-active agents	Oil / Surface-active agents
Conditioning ingredients	Wetting agents / Thickening agents / Oil / Keratin	—
Stabilizing agents	Chelating agents / Antioxidizing agents	Materials for stabilizing oxidizing agents
Other	Purified water / Alcohol / Fragrance	Purified water / Alcohol

第 1 節 AsA, EDTA 単独系での作用と染着挙動におよぼす影響

1. 緒言

pPDA/5AOC および pAP/5AOC の反応成分組成（酸化染料中間体・アルカリ・過酸化水素）から成る染料溶液に上述した必須成分である AsA および EDTA をそれぞれ添加した染料溶液を用いて羊毛繊維を染色した場合に、各成分が繊維表面反応および繊維内部反応におよぼす影響について主に染色速度曲線を中心に検討し、酸化染料染色における AsA, EDTA のそれぞれの作用や役割を明らかにすることを目的として検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

羊毛試料には 1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で処理したメリノ羊毛布帛（水系洗濯用標準梳毛織物；クロツツ・ベッケルト・ジャパン社製）を用いた。

2.2 試薬

酸化染料中間体に pPDA (I), pAP (VI), 5AOC (XIV) を使用した。キレート剤にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩 (EDTA), 抗酸化剤に L(+)-アスコルビン酸 (AsA) を使用した。その他, 25%アンモニア水, 30%過酸化水素水は市販試薬特級を使用した。

2.3 染料溶液の調製

プレカーサーおよびカップラーをそれぞれ 1×10^{-3} mol 精秤し, EDTA および AsA を所定量加えて 100mL の蒸留水に溶解させた。溶解後, 所定濃度に調製した過酸化水素水を混合し, アンモニア水を用いて浴 pH を所定の pH に調整後, 全容積を 200mL とした溶液を染料溶液とした。

2.4 染色操作

三角フラスコに調製した染料溶液を 10mL 入れて, 30°C 恒温槽にて染液を調温後, 予め沸騰水で膨潤させた羊毛試料布 0.25g を染料溶液に投入し, 5, 10, 20, 30, 40, 60 分静置状態にて処理した。処理後, 試料を取り出し, 蒸留水で 2 回洗浄後, 常温にて自然乾燥させた。

2.5 表面染料濃度の測定

分光色差計 SA-4000（日本電色工業株式会社製）を用いて染色試料布表面の反射率を測定した。さらに, Kubelka-munk 関数より表面染着濃度を表す K/S 値を求め, その最大吸収波長での値を染色時間毎に表し, 染色速度曲線を求めた。

3. 結果と考察

3.1 染色溶液中での染料生成におよぼす影響

まず, EDTA および AsA 添加による染色溶液中での染料生成におよぼす影響について, 染料溶液（調製後 10 分の染料溶液）の着色挙動より検討した。図 1 は, pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系での無添加, EDTA 添加, AsA 添加系において, それぞれ染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L, EDTA 添加濃度 5×10^{-3} mol/L, AsA 添加濃度 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 濃度 90mL/L とし, 染浴 pH を 10.0 に調製した染料溶液の着色の様子を撮影したものである。

まず, 無添加系の染料溶液では, pPDA/5AOC 系は橙赤色に, pAP/5AOC 系では濃紺色に着色している。それに対して, EDTA 添加系の染料溶液では, pPDA/5AOC 系はほぼ無色であったが, pAP/5AOC

系では無添加系の溶液より少し薄いが紺色に着色した。また, AsA 添加系の染色溶液では, pPDA/5AOC 系は橙赤色を呈し, pAP/5AOC 系ではほぼ無色であった。

EDTA であるが, EDTA は溶液中の金属イオンをキレートする (図 2) ことによってフェントン反応によるヒドロキシラジカルの生成を抑える。その結果, プレカーサーである pPDA や pAP のイミン体への酸化が進まなくなるため, 酸化染料が生成しなくなる。しかし, pAP は pPDA より酸化還元電

	None	with EDTA	with AsA
pPDA/5AOC dyeing system			
pAP/5AOC dyeing system			

Fig.1 Coloration of the dye solution with the different constituent at room temperature.

[Condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dye bath pH ; 10.0.]

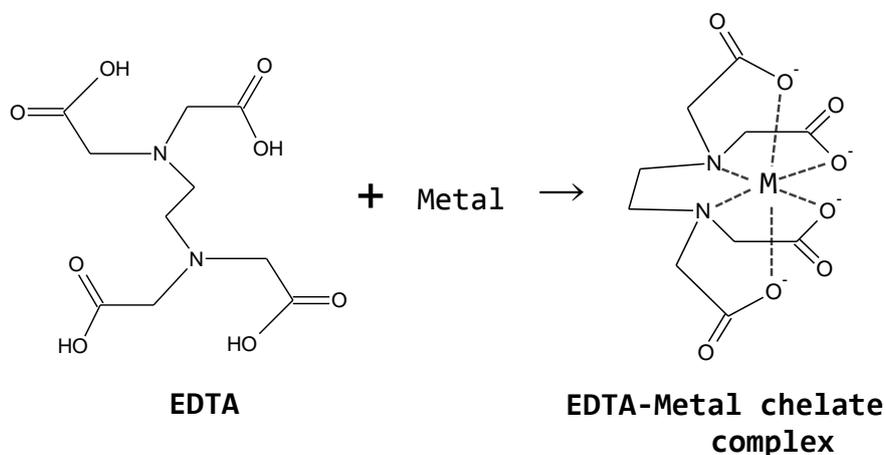


Fig.2 EDTA-Metal chelate complex.

位が低く [1], EDTA の影響を受けない溶存酸素 (スーパーオキシドラジカル) によっても酸化が進行するため染料が生成したと考えられる。

一方, AsA であるが, AsA は酸化種に対してはプレカーサーと同様に還元種として作用し, 活性酸化種 (スーパーオキシドラジカル, ヒドロキシラジカルなど) はプレカーサーおよび AsA のいずれにも競争的に反応する。しかし, この競争反応はそれぞれの反応速度定数に依存し, pAP と AsA では, AsA が優先的に反応するため染料生成が阻害されたと考えられるのに対して, pPDA と AsA では, 程度の差はあるもののいずれとも反応するため染料が生成したと考えられる。

3.2 染料生成および染色にともなう溶液 pH の変動

第 1 章第 2 節で明らかなように, 染浴 pH を 10.0 として羊毛繊維を染色した場合, pPDA/5AOC 染色系ではプレカーサーとカップラーとの重合反応による二環体染料 (2-アミノ-5-メチルインドアニリン) が染着するが, 染色時間とともに繊維表面層溶液の pH が低くなるにしたがいプレカーサー (pPDA) の自己重合染料も繊維に染着する [2]。それに対して, pAP/5AOC 染色系でも pAP の自己重合染料の生成は認められるものの染着量はわずかであり, 主にプレカーサーとカップラーとの重合反応による (2-アミノ-5-メチルインドフェノール) が繊維に染着する。このように, 酸化染料染色では染料溶液の pH により染着染料の組成が異なるように, 染色中での染浴 pH の変動は, 染着した染料濃度より染色挙動を検討する上で大変重要な因子である。そのため, EDTA および AsA を添加した染色系における初期染色溶液および染色残液の pH を調べ, EDTA および AsA 添加の影響について検討した。

染料溶液には, 図 1 と同じ組成にて初期 pH を 10.0 と 8.0 の染液を調製し, 温度 30°C, 浴比 1:40 で羊毛布を 40 分染色した残液 pH を測定した。表 2 にその結果と羊毛布無添加でのブランク溶液の 40 分後の pH を示した。

まず, ブランク溶液の pH 変化に着目すると, 無添加系のいずれの pH 浴においても 40 分後の pH は低下しており, 染料溶液基本成分間の一連の反応で水素イオンが生成することがわかる。また, EDTA 添加および AsA 添加系では, 両染色系ともに浴 pH にかかわらず, EDTA 添加系の pH は無添加系のそれと変わらず, AsA 添加系では pH を著しく低下させることがわかる。このことから, EDTA は浴 pH に影響を与えるような反応には関与していないが, AsA は浴 pH を低下させる反応に関与しているといえる。

一方, 染色残液の pH であるが, 染色系にかかわらず初期 pH によって変化傾向が異なっており, pH10.0 では無添加, 添加のいずれの染色系もブランク溶液の pH と変わらない値を示した。それに対して, pH8.0 では無添加および EDTA 添加系で pH の低下が見られ, AsA を添加した染色系ではほとんど同じ値を示した。

3.1 EDTA 添加の影響

3.1.1 生成染料組成におよぼす影響

染料中間体濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, H_2O_2 濃度を 90mL/L, EDTA 添加濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とし, 染浴 pH を 8.0 および 10.0 に調整した pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系を用いて温度 30°C, 浴比 1:40 で染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を求めた。pPDA/5AOC 系の反射率曲線を図 3 および図 4 に, pAP/5AOC 系のそれを図 5 および図 6 に示した。

Table.2 Initial pH and final pH in dyeing solution with the different constituent.

additives	pPDA/pAOC/H ₂ O ₂ dyeing system			pAP/pAOC/H ₂ O ₂ dyeing system			
	Initial pH	final pH (40min)		Initial pH	final pH (40min)		
		with no fabric *	with fabric**		with no fabric *	with fabric**	
pH10	none	10.00	9.86	9.88	10.00	9.75	9.75
	EDTA	10.00	9.86	9.89	10.00	9.76	9.81
	ascorbic acid	10.00	9.76	9.76	10.01	9.74	9.71
pH8	none	8.00	7.67	7.38	8.01	7.70	7.36
	EDTA	8.00	7.65	7.29	8.01	7.65	7.25
	ascorbic acid	8.00	5.56	5.49	8.01	5.33	5.38

* The pH of the dye solution after oxidative coupling without fabric for 40 minutes at 30 degrees.

** The pH of the dye solution after oxidative dyeing with wool fabric for 40 minutes at 30 degrees.

[Condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H₂O₂ concentration; 90mL/L.]

まず、pPDA/5AOC 染色系での無添加系の結果は、第 1 章第 2 節の結果から明らかなように pH8.0 では二環体重合酸化染料である 2-アミノ-5-メチルインドアニリンと pPDA の自己重合染料である三環体重合酸化染料（バンドロスキーベース）の、また pH10.0 では主に二環体重合酸化染料である 2-アミノ-5-メチルインドアニリンの染着によるものである[2]が、EDTA 添加系の反射率曲線はいずれの pH にかかわらず無添加系のそれと類似した曲線となっている。

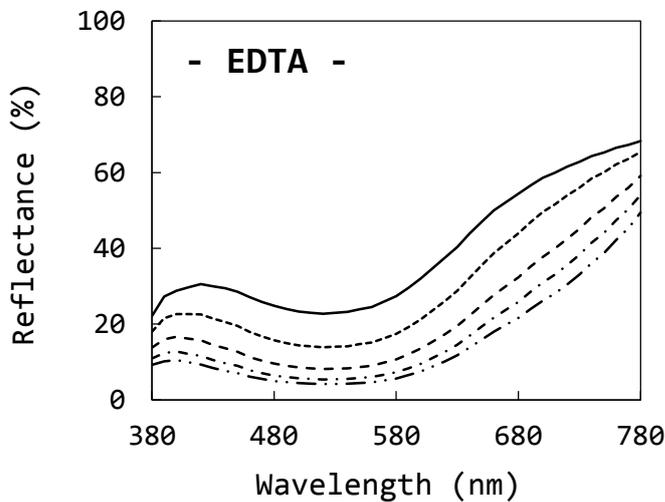
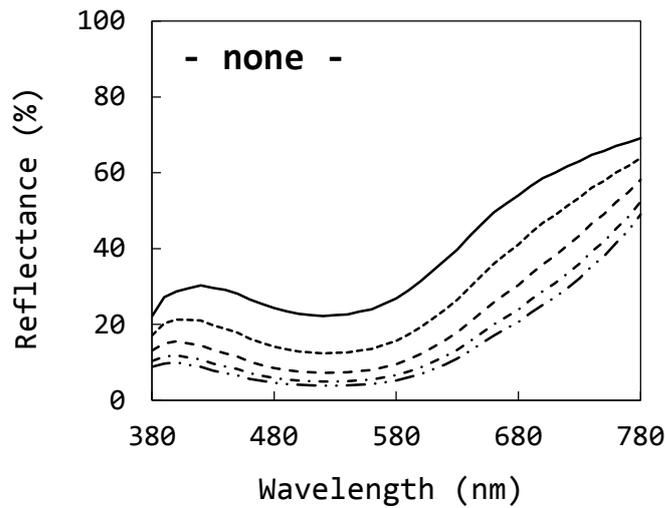
一方、pAP/5AOC 染色系では、添加の有無にかかわらず両 pH において二環体重合酸化染料である 2-アミノ-5-メチルインドフェノールが染着しているが、pH10.0 では 650~780nm の波長域における反射率に差違が見られる。この波長域の反射率の低下は、二環体染料（2-アミノ-5-メチルインドフェノール）の環化反応によるものと考えられており[2]、EDTA は 2-アミノ-5-メチルインドフェノールの環化反応を抑制するように作用していると考えられる。

以上のことから、いずれの染色系においても EDTA は生成染料組成には影響をおよぼしていないと考えられる。

そこで、二環体重合酸化染料のみを生成する染浴条件である浴 pH10.0 において検討を進めた。

3.1.2 H₂O₂ 濃度の異なる染色系での影響

図 7 および図 8 は、pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系で染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L, EDTA 添加濃度 5×10^{-3} mol/L として H₂O₂ 濃度を 5mL/L~90mL/L と変化させ、染浴 pH を 10.0 に調整した染料溶液を用いて、温度 30°C, 浴比 1:40 で染色した場合の染着量 (K/S) -時間 (t) 曲線を示したものである。

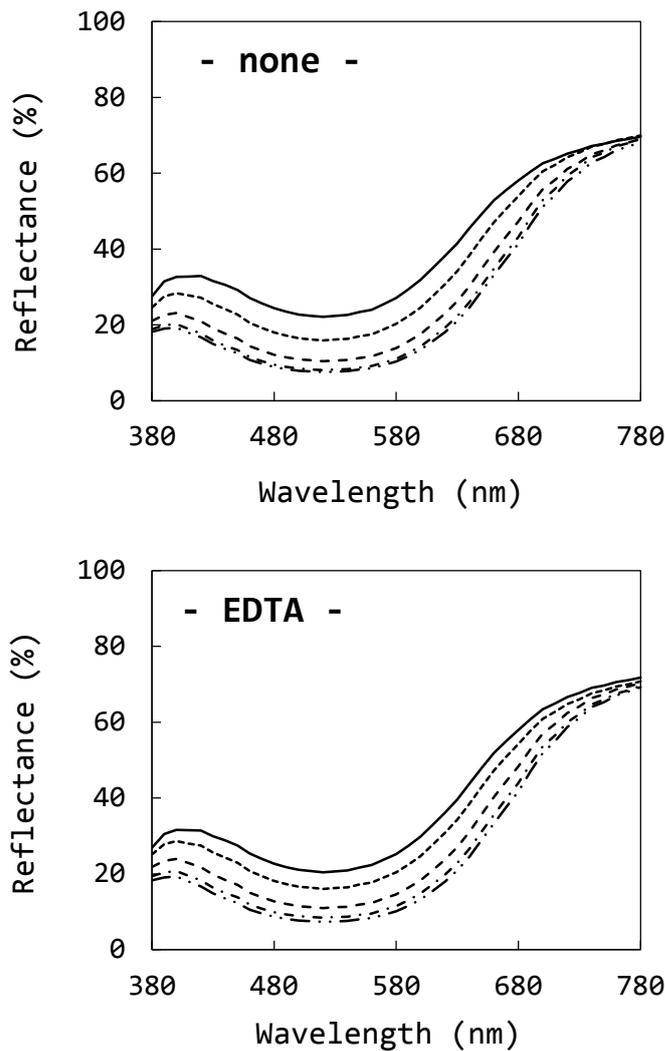


Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

Fig.3 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system at pH 8.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

まず、染色時間 10 分までの初期染色速度に着目すると、pPDA/5AOC 染色系であるが、EDTA 添加系の K/S-t 曲線は H_2O_2 濃度にかかわらず無添加系のそれとほとんど変わらなかった。それに対して、pAP/5AOC 染色系では、EDTA 添加系の染着量が無添加系のそれと比べて低下し、その低下は H_2O_2 濃度が高くなるほど大きくなった。また、染色時間 20 分以降の染着量は EDTA を添加すると低下しており、その低下は H_2O_2 濃度が高くなるほど大きく、pAP/5AOC 染色系において顕著に低下する挙動がみられた。



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

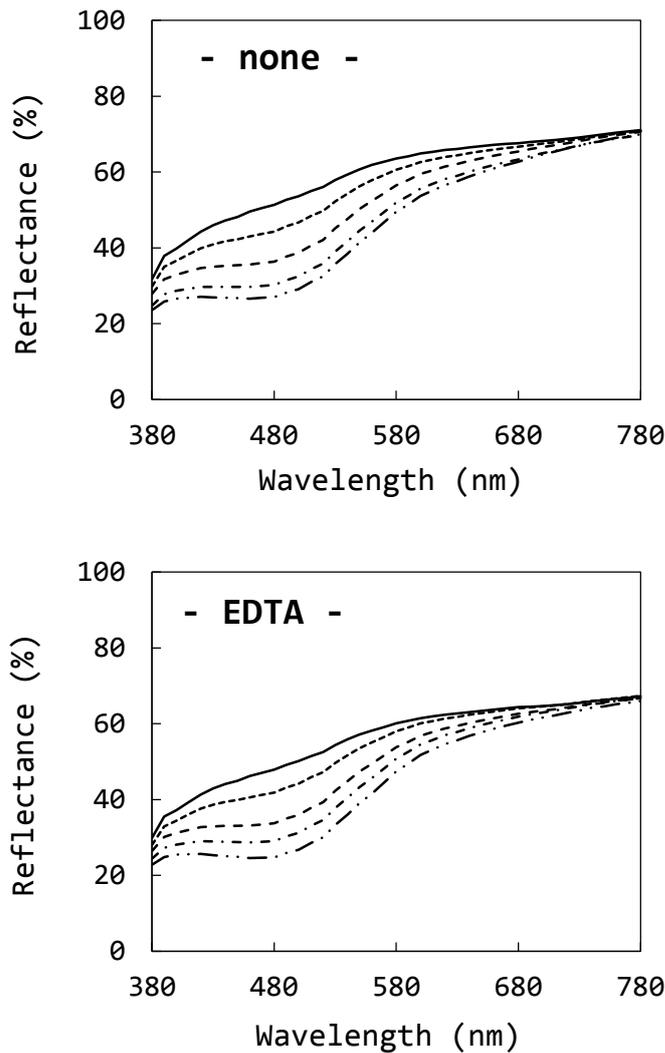
Fig.4 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

この結果は、EDTA が繊維表面で染料生成を抑制するように働き、 H_2O_2 濃度が高くなるほどその作用効果が顕著になることを示すものである。また、この作用はプレカーサーの反応特性に大きく依存し、プレカーサーによっては作用がほとんど影響しないと考えることができる。

3.1.3 EDTA 添加濃度の影響

pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系において、EDTA 添加濃度を 2.5×10^{-3} mol/L ~ 2×10^{-2} mol/L と変化させ、染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 濃度 90mL/L とし、pH10.0 に調整した染料溶液で



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

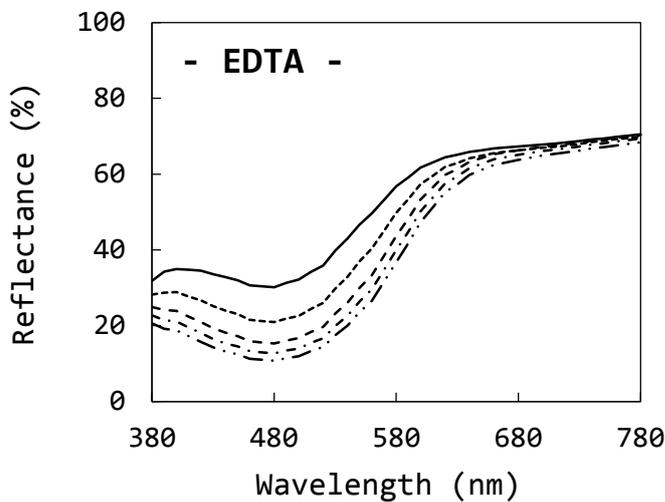
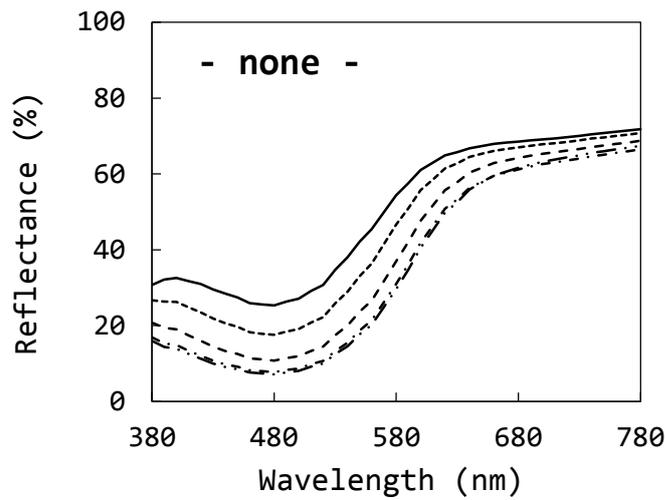
Fig.5 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system at pH 8.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

温度 $30^\circ C$ 、浴比 1:40 で染色した場合の K/S-t 曲線を図 9 に示した。

まず、pPDA/5AOC 染色系では、EDTA 添加濃度にかかわらず EDTA 添加系の染色初期での K/S-t 曲線は無添加系のそれとほぼ一致しており、EDTA 濃度を変化させても pPDA の反応には影響をおよぼさないようである。しかし、長時間染色の場合、添加系での染着量は無添加系と比べてわずかに低下させる挙動がみられる。

一方、pAP/5AOC 染色系では、EDTA 添加系の染色初期での K/S-t 曲線は無添加系のそれより低下



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

Fig.6 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

するが、EDTA 濃度が 2.5×10^{-3} mol/L と 5×10^{-3} mol/L で最も低い K/S-t 曲線となり、 1×10^{-2} mol/L および 2×10^{-2} mol/L で低濃度の添加系と比べて若干であるが K/S-t 曲線は高くなった。また、染色時間 20 分以降の染着量に着目すると、添加系の染着量は無添加系よりも低下していることが確認できる。

以上のように、EDTA 添加による染着挙動は EDTA が単に酸化重合反応を阻害するように作用しているだけではなく、別の作用としても機能していることを示唆するものである。

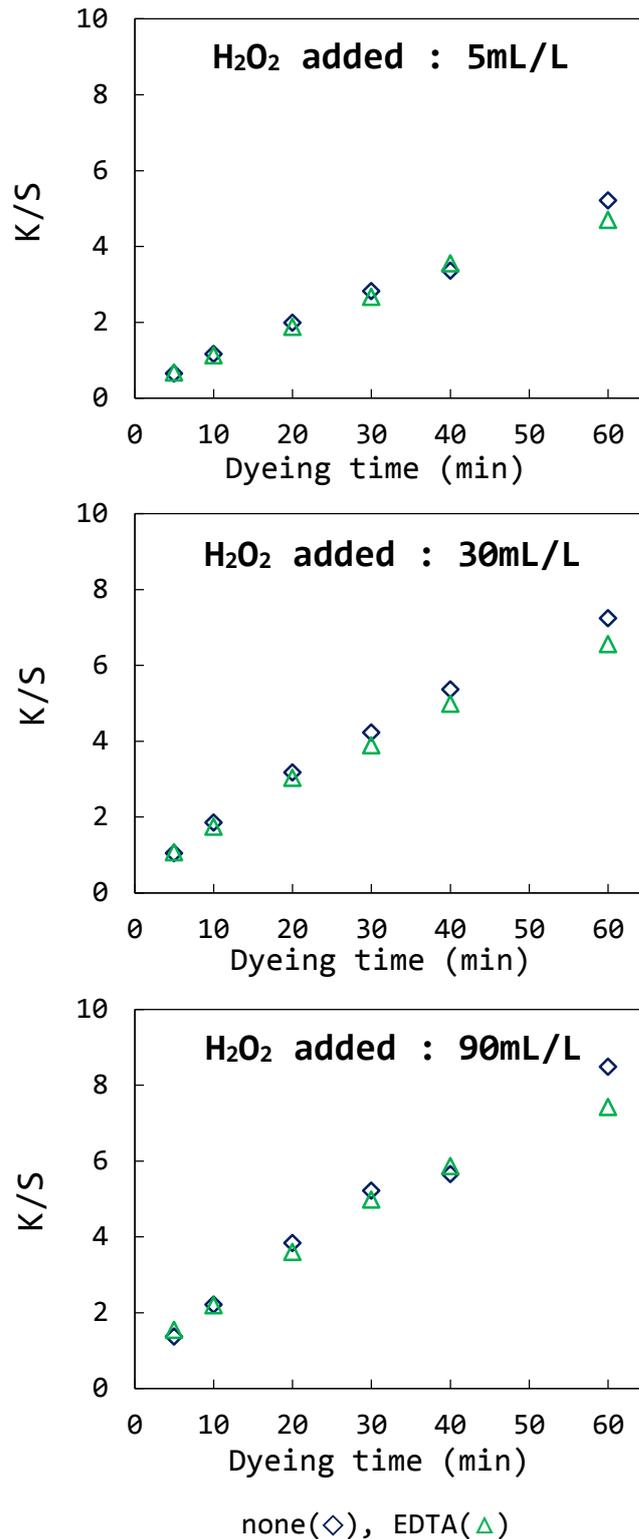


Fig.7 Effects of hydrogen peroxide concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system included EDTA at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

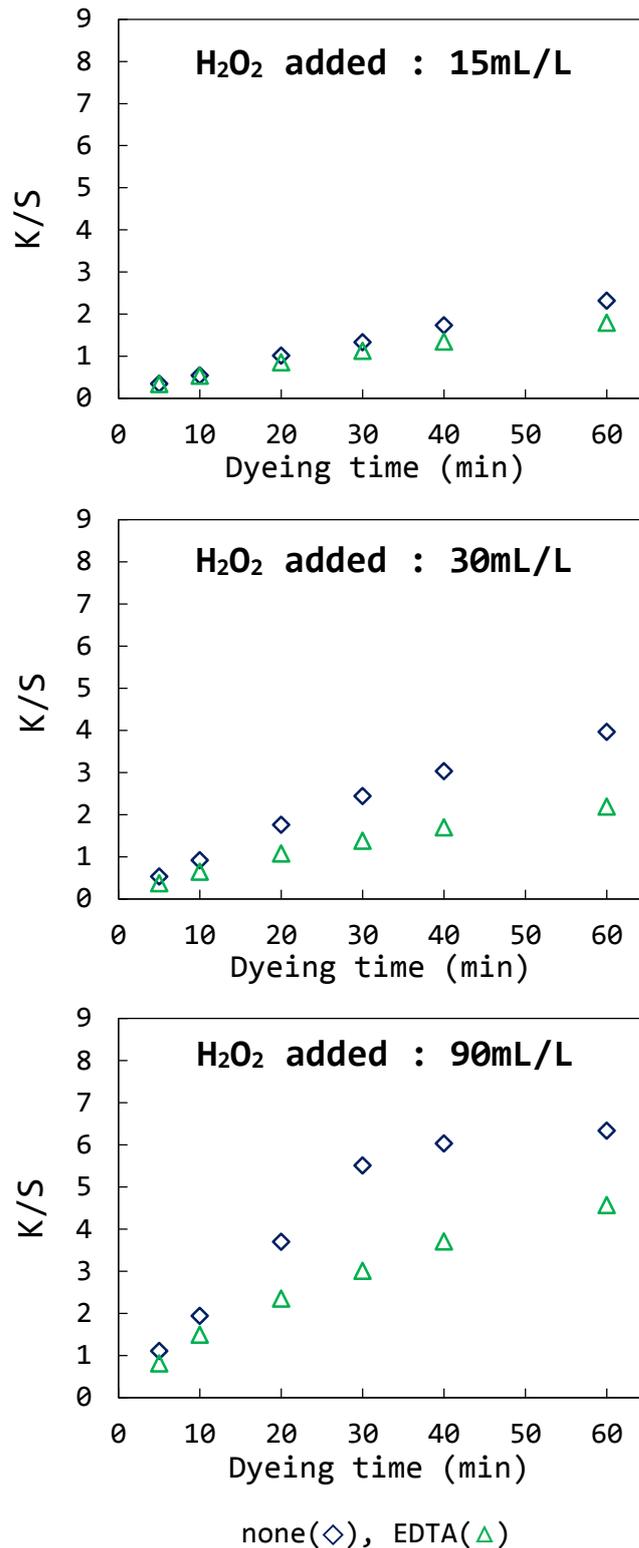
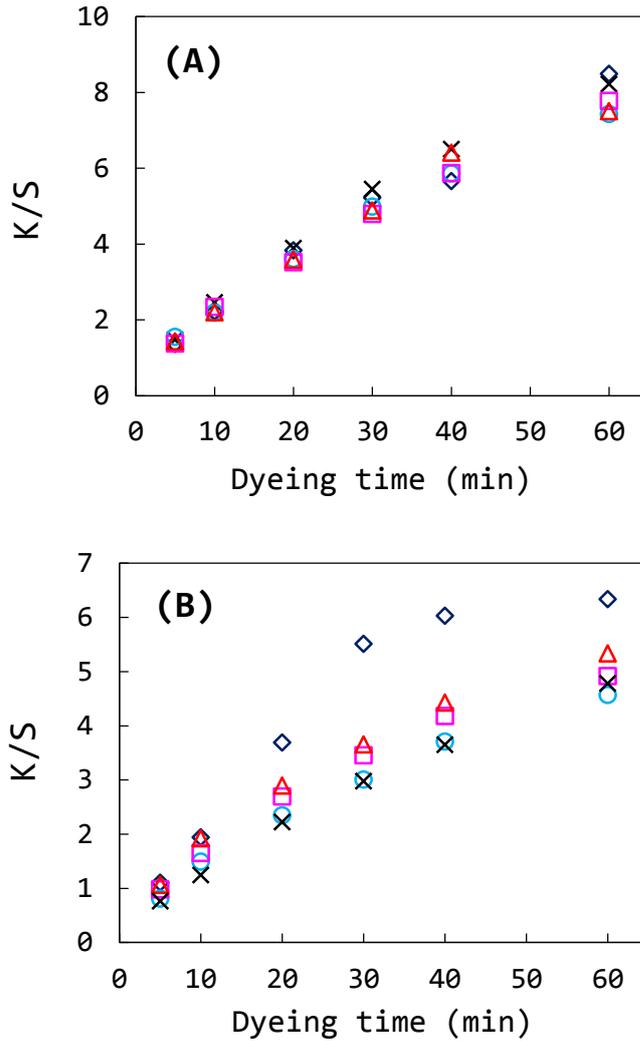


Fig.8 Effects of hydrogen peroxide concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system included EDTA at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]



EDTA concentration : 0mol/L(◇), 2.5×10⁻³mol/L(×), 5×10⁻³mol/L(○),
1×10⁻²mol/L(□), 2×10⁻²mol/L(△).

Fig.9 Effects of EDTA concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC(A) and pAP/5AOC(B) dyeing systems included EDTA at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10⁻³mol/L, H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:40.]

その作用は EDTA が無添加と比べて繊維内部での吸着量を減少させるように作用し、添加された系では繊維内部に収着した染料を分解していることを意味するが、EDTA が繊維表面あるいは繊維内部に吸着し、金属イオンとのキレート作用あるいは錯塩形成による触媒能の低下が未分解の過酸化水素濃度を増大させ、間接的に繊維内部の収着染料の分解反応を促進させると考えることができる。

3.1.4 EDTA の作用機構

染料溶液中での着色挙動からも見られたように、pPDA/5AOC 染色系では染浴中の EDTA が溶液中の金属イオンをキレートして触媒能を低下させることで、溶液中での酸化重合反応が抑制された[3]。一方、pAP/5AOC 染色系では、pAP は溶存酸素によっても酸化されることから溶液中に酸化染料が生成する。しかし、溶解金属イオンの錯塩化は酸化重合反応を抑制した。このように EDTA は金属イオンへのキレート作用により酸化重合反応を阻害することは容易に理解できる。

ところで、染着染料は繊維表面相に存在する金属イオンが酸化重合反応の触媒となる[4]ことから EDTA 添加系での染着挙動は染浴中の EDTA の吸着挙動に影響されると考えられる。溶液中の EDTA は他の溶液成分と競争的に羊毛繊維表面に吸着する。EDTA で前処理された羊毛布の染色性は、前処理に使用した EDTA 濃度に依存するものの、pPDA/5AOC、pAP/5AOC および dAT/5AOC 染色系のいずれにおいても染着量を低下させるように作用する[5]ことから、EDTA 添加 pAP/pAOC 染色系で観察された初期染着量の低下は、染浴中の EDTA が繊維に吸着し、繊維表面付近の金属イオンの一部と錯塩を形成したことによる酸化重合反応量の減少が原因であると言える。しかし、この錯塩化による触媒能の低下は pPDA の酸化にほとんど影響を与えない程度のものであると言える。

しかしながら、図 9 の pAP/5AOC 染色系で EDTA を添加した場合、20 分以降の染着量の低下が無添加系と比べて著しく認められた。また、EDTA を $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 以上添加した場合、それより低濃度添加した系と比べて染着量が増大した。このことについては、金属イオンの錯塩化による直接的作用ではなく、以下に示すような間接的作用によるものと考えられる。

過酸化水素を酸化剤として使用した酸化染料染色では、過酸化水素は酸化染料生成の開始剤として働くだけでなく、酸化重合したロイコ体および酸化染料の分解剤としても働いていることは周知の事実である[6]。第 1 章から第 2 章にかけて得られたように、本実験において測定している染着染料濃度は繊維表面での重合・分解反応により繊維内部に収着した酸化染料が過酸化水素の分解反応を免れた染料である。図 9 に示した結果は繊維に染着する染料濃度は暗に繊維表面での酸化重合反応に比例するものでなく、分解反応の影響を含めた結果であることを示している。

EDTA は 4 塩基酸のカルボン酸塩であり、染料溶液の pH が 10 付近では解離して陰イオンとして振る舞う (図 10)。EDTA は化学構造から見て繊維との親和力は過酸化水素よりも高く、EDTA 濃度が高くなるにしたがい繊維表面相付近での濃度は増加し、それにともない繊維表面相付近の電荷も負に偏るものと考えられる。一方、過酸化水素の解離定数 (pKa) は pH11 付近にあり、染浴 pH10.0 では解離してパーヒドロキシアニオン (HO_2^-) を生成している。この HO_2^- は色素分解における主たる反

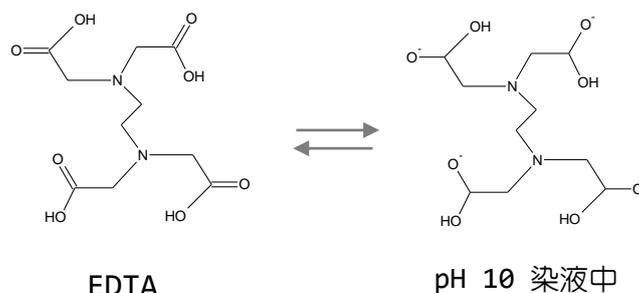


Fig.10 Dissociation scheme of EDTA.

応種である[7]と考えられており、重合生成染料の分解反応も HO_2^- によると考えて差し支えないと思われる。

既に述べたように、染着する染料は繊維表面での重合・分解反応によるものであることから、EDTA 添加系での繊維表面は無添加系でのそれと比べ、より負の雰囲気にある。このことから、分解反応の主剤である HO_2^- の繊維表面濃度は静電反発により低下するものと考えられる。すなわち、図 9 の染色初期での結果は EDTA 濃度の増加にともない繊維表面付近の HO_2^- 濃度が低下することにより酸化重合染料の分解が抑制されたため染着量が高くなると考えられる。

また、EDTA は繊維表面での金属イオンをキレートし、錯塩を形成する主な反応により繊維表面での過酸化水素の分解が阻害され、繊維表面での未分解の過酸化水素濃度を増大させる。その結果、未分解の過酸化水素が繊維内部に浸透、拡散し、その過酸化水素が引き起こす収着染料の分解反応を促進させ、染着量を低下させるとが考えられた。

以上のような EDTA の直接および間接的な作用は、染浴 pH10.0 での pAP/5AOC 染色系で染色時間が長くなると認められる生成染料の環化反応にも効果を発揮したと考えることができる。

しかしながら、pPDA/5AOC 染色系においては図 9 に示したように添加効果は認められなかったことから、2-アミノ-5-メチルインドアニリンは 2-アミノ-5-メチルインドフェノールに比べ HO_2^- に対する分解耐性が高く[8]、本実験内では HO_2^- 濃度変化の影響を受けなかったものと考えられる。

3.2 AsA 添加の影響

3.2.1 生成染料組成におよぼす影響

図 11 および図 12 に pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系について、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90mL/L、AsA 濃度 $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ とし、染浴 pH を 8.0 および 10.0 に調整し、温度 30℃、浴比 1:40 で染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を示した。

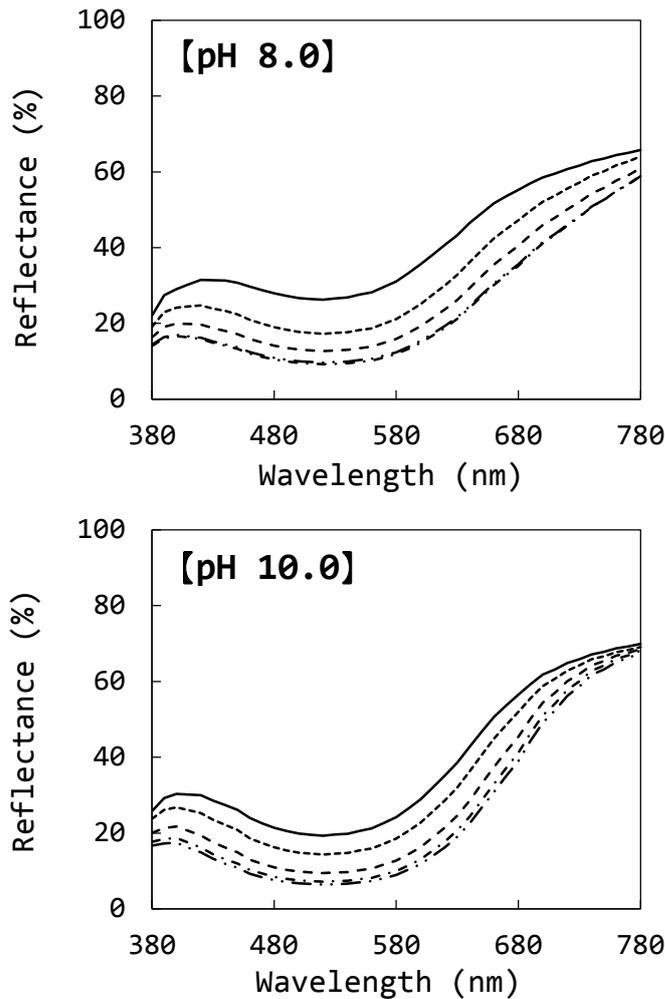
pPDA/5AOC 染色系であるが、pH10.0 での反射率曲線は無添加系（図 4 上段）でのそれと同様の 520nm をピークとする曲線となっており、AsA は生成染料組成に影響をおよぼさないことがわかる。しかしながら、pH8.0 では無添加系（図 3 上段）で見られたバンドロスキーベースに起因する 650～780nm での吸収が小さくなっていることから、pPDA の自己重合反応を抑制するように作用することがわかる。

同様に、AsA は pAP/5AOC 染色系でも生成染料組成に影響をおよぼさないが、無添加系での pH10.0（図 6 上段）で見られた 650～780nm での反射率の低下が見られないことから環化を抑制するように作用していることがわかる。さらに、pH8.0 では、無添加系の染着挙動（図 5 上段）と比べほとんど染着しておらず、AsA が染料重合反応を阻害するように作用していることは明らかである。

3.2.2 H_2O_2 濃度の異なる染色系での影響

図 13 および図 14 に pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系において、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、AsA 添加濃度を $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ とし、 H_2O_2 濃度を 5mL/L～90mL/L と変化させ、pH10.0 に調整した染料溶液で温度 30℃、浴比 1:40 で染色した場合の K/S-t 曲線を示した。

図から明らかなように、両染色系ともに AsA 添加の効果は H_2O_2 添加濃度によって異なることがわかる。まず、染色初期速度に着目してみると、pPDA/5AOC 染色系の場合、AsA 添加系での K/S-t 曲線が H_2O_2 濃度 5mL/L では無添加系のそれとほぼ同じ速度であるのに対し、 H_2O_2 濃度が高い系



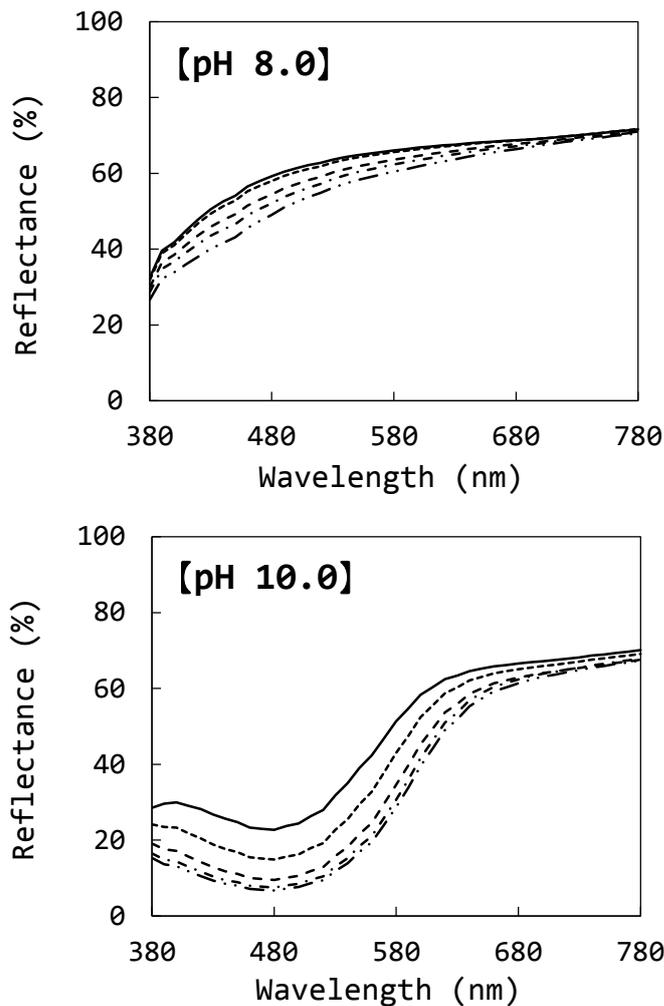
Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

Fig.11 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system included AsA.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

(60mL/L, 90mL/L) では無添加系よりもわずかであるが速くなっている。また、20 分以降の染着量に着目してみると、 H_2O_2 濃度 5mL/L では無添加系よりも低い値を示しているが、 H_2O_2 濃度が高い系 (60mL/L, 90mL/L) では無添加系よりも高い値となっている。

pAP/5AOC 染色系の場合も添加した H_2O_2 濃度は異なるものの pPDA/5AOC 染色系と類似の関係が読み取れる。染色初期速度に着目してみると、AsA 添加系での K/S-t 曲線が H_2O_2 濃度 30mL/L 以下では無添加系のそれとほぼ同じか、若干低下する速度曲線であるのに対し、 H_2O_2 濃度が高い系 (60mL/L, 90mL/L) では無添加系よりも速くなっている。また、20 分以降の染着量に着目してみると、 H_2O_2 濃度 15mL/L では無添加系よりも低い値を示しているが、 H_2O_2 濃度が高くなるほど無添加



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- · - ·), 40(- - - -)minutes.

Fig.12 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system included AsA.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

系の染着量とほぼ同じ程度となり、 H_2O_2 濃度 60mL/L 以上では無添加系よりも高い値となっている。

また、 H_2O_2 濃度 30mL/L 以下の染色系で得られた K/S-t 曲線の形状に着目すると、ある時間を変曲点として徐々に染着量が増大する下に凸とする速度曲線を描いており、この挙動は第 2 章で述べたように、染色系での分解反応挙動が重合反応よりも優位に現れた染着結果であると読むことができ、羊毛の酸化染料染色においても分解反応挙動を示す速度曲線形状を見出すことができた。

以上の結果から、AsA は繊維表面反応として酸化重合反応を阻害する作用だけでなく、酸化分解反応を抑制する作用をしていること、さらに、繊維内部反応として分解反応作用に寄与していることが

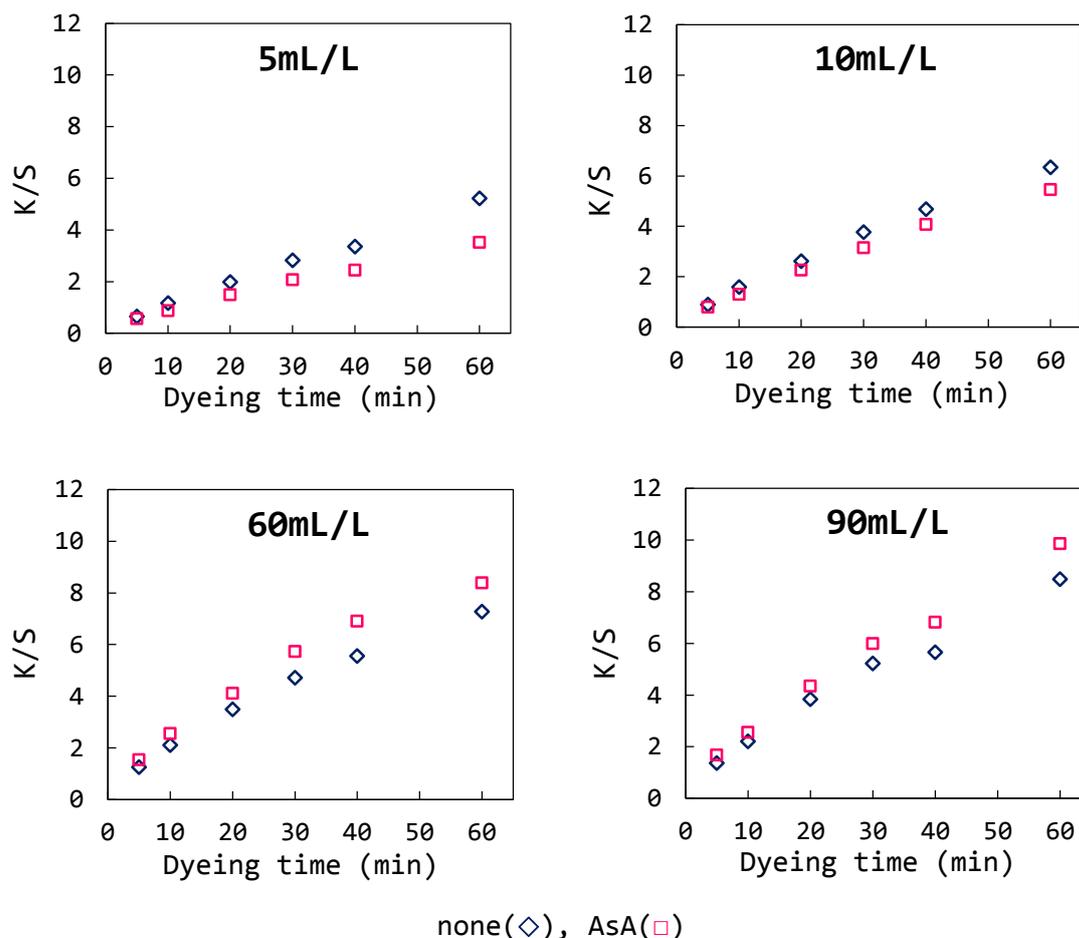


Fig.13 Effects of hydrogen peroxide concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system included AsA at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40]

示唆された。

3.2.3 AsA 添加濃度の影響

図 15 は染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA 添加濃度を $2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L} \sim 4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ と変化させ, H_2O_2 濃度を 90mL/L とし, pH10.0 に調整した pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系で温度 30°C , 浴比 1:40 で染色した場合の K/S-t 曲線を示したものである。

pPDA/5AOC 系での染色初期速度に着目してみると, AsA 添加濃度が $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 以下での染着量は無添加系とほぼ一致し, $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 以上の添加では添加濃度とともに無添加よりも高い曲線を示した。

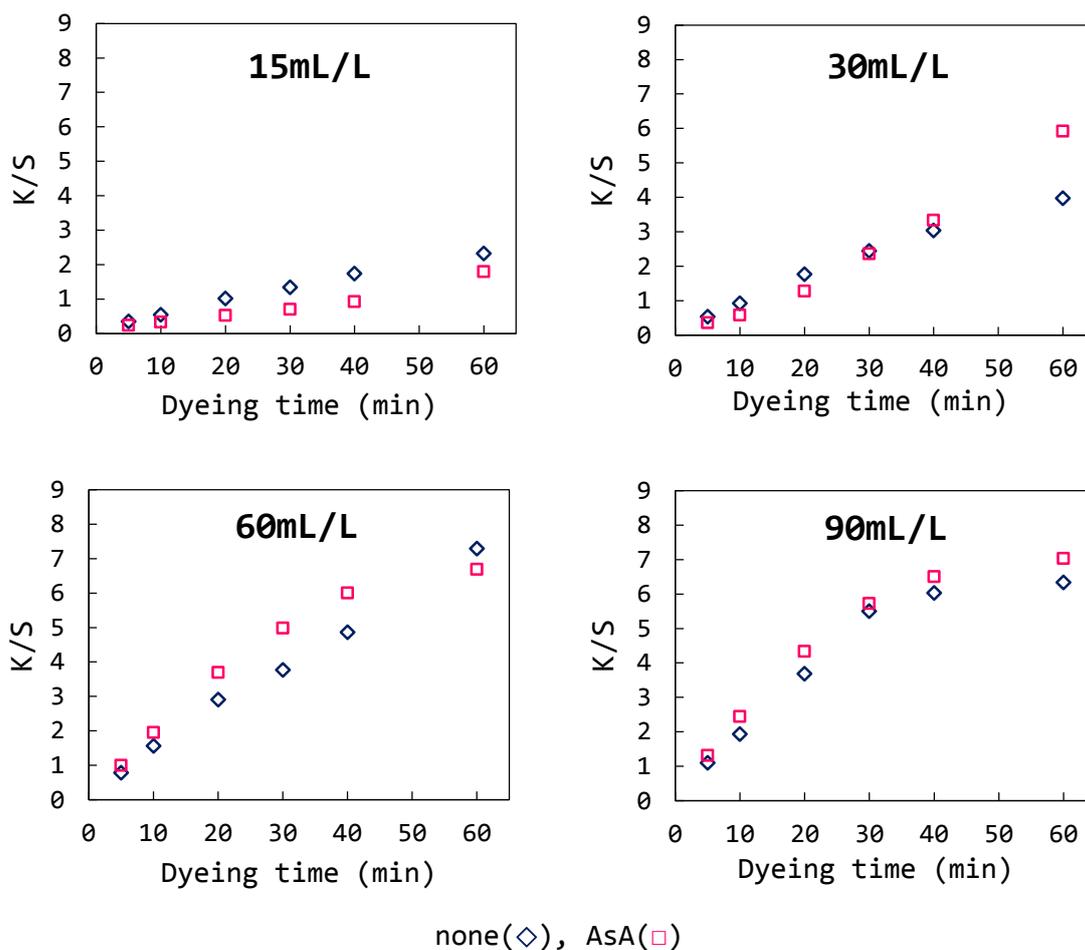
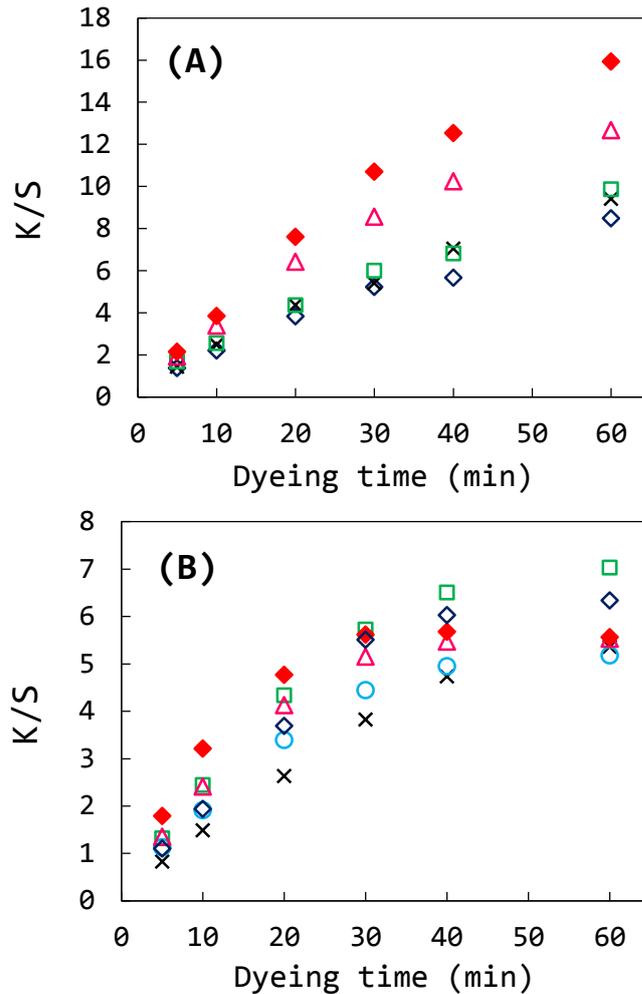


Fig.14 Effects of hydrogen peroxide concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system included AsA at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, dyeing temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40]

それに対して、pAP/5AOC系では、まず初期速度は添加濃度の低い $2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ での曲線は無添加系のそれと比べて若干低くなったが、添加濃度が高くなるにしたがって無添加の曲線に近づき、 $4 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ では明らかに無添加と比べ高い曲線となった。また、AsA 添加濃度が高くなるほど染着量がある時間で一定値を示し、収着した酸化染料の分解反応が現れることが分かる。本実験条件にては AsA 添加濃度を $2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 以上の場合に染色時間 30 分で染着量が頭打ちする現象が見られた。

このような現象は、酸化重合反応阻害作用とは別の作用が添加濃度の増加とともに顕在化したためと考えられる。



AsA concentration : 0mol/L(◇), 2.5×10⁻³mol/L(×), 5×10⁻³mol/L(○),
1×10⁻²mol/L(□), 2×10⁻²mol/L(△), 4×10⁻²mol/L(◆).

Fig.15 Effects of AsA concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/pAOC(A) and pAP/pAOC(B) dyeing systems included AsA at pH10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10⁻³mol/L, H₂O₂ concentration ; 90mL/L, dyeing temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:40.]

3.2.4 AsA の作用機構

AsA は過酸化水素のラジカル分解により生成するヒドロキシラジカル (・OH), スーパーオキシドラジカル (O₂⁻) および過酸化水素そのものと反応し, アスコルビン酸ラジカルを経てデヒドロアスコルビン酸に変換される[9] (図 16).

この反応は, プレカーサーの酸化反応との競争反応であるため酸化重合反応過程に取り込まれることで, プレカーサーの酸化反応に必要なヒドロキシラジカル濃度が低下する. また, AsA は還元剤であるが, 還元剤として酸化重合反応過程に取り込まれれば酸化染料をロイコ体へと還元するため酸化

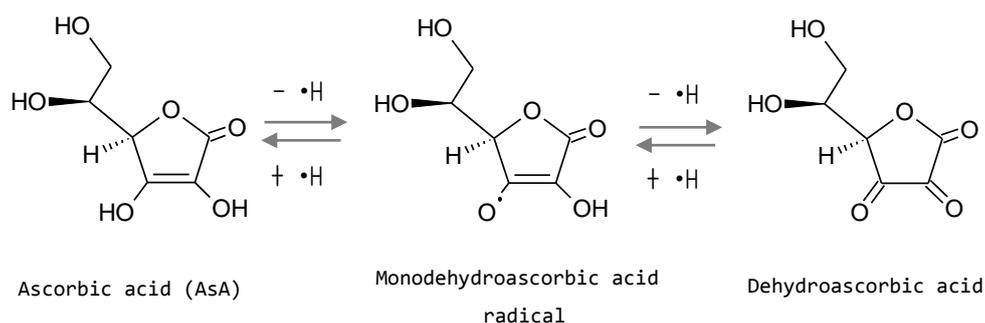


Fig.16 Oxidation scheme of ascorbic acid.

染料濃度が低下する。このように AsA が酸化重合反応過程に直接的に作用することが過酸化水素濃度の低い AsA 添加系での染着量が無添加系でのそれより低下した主な原因であるが、染色初期の染着量の差は若干の程度であることからそれらの作用は小さく、染着量をわずかに低下させる程度であると考えられる。

また、染浴 pH8.0 で見られた pPDA/5AOC 染色系での自己重合染料の染着量の減少および pAP/5AOC 染色系での不染着現象のいずれもこの反応による酸化抑制作用で説明することができる。

ところが、過酸化水素濃度 60mL/L の場合、いずれの染色系においても AsA 添加系での K/S-t 曲線が無添加系でのそれより高くなっており、上述した酸化抑制作用とは別の作用が働いていることになる。何度も繰り返し述べているように染着量は重合・分解反応によって決まることから、染着量が高くなる原因は、AsA が過酸化水素による重合染料の分解を抑制するように作用していることになる。

過酸化水素による重合染料の分解には、過酸化水素のアルカリ加水分解により生成するパーヒドロキシアニオン (HO_2^-) が主な酸化種と考えられているが、 HO_2^- が作用する前に $\cdot\text{OH}$ などのラジカルによる電子引き抜き反応が関与していると考えられている[7]。この考えに従うと、この抑制作用はまず、 $\cdot\text{OH}$ と AsA が反応することにより $\cdot\text{OH}$ 濃度が低下することが原因の一つと考えられる。

また、AsA は溶液中で図 17 に示したように 3 位の OH 基が解離し、 H^+ と AsA アニオンとなり酸性を示す。したがって、繊維に吸着した AsA はアニオンとして振る舞うため繊維表面は負に帯電する。酸化分解種である HO_2^- もアニオンであることから、繊維表面近傍では反発し合うことになり、無添加系に比べ繊維表面近傍の HO_2^- 濃度は低下する。このことも染料分解が抑制される原因の一つと考えられる。

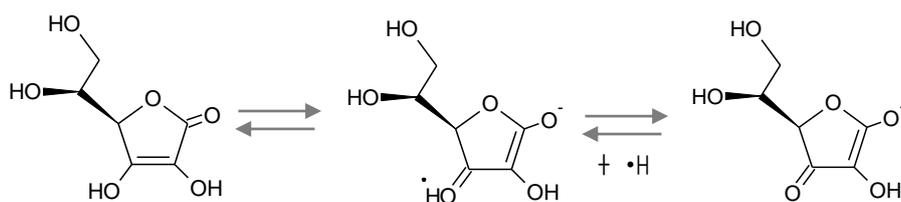


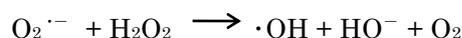
Fig.17 Dissociation scheme of ascorbic acid.

これらの作用は図 15 に示した結果でより顕著に現れ、AsA 濃度が高いほど染着量が高くなっていることから支持される。また、この種の酸化種濃度低下、染浴 pH10.0 での pAP/5AOC 染色系で見られた 2-アミノ-5-メチルインドフェノールの環化反応の抑制にも寄与すると考えられる。

最後に、pAP/5AOC 染色系において $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 以上の AsA が添加された系で染色時間 30 分以降染着量が一定となる現象がみられた。また、過酸化水素濃度が低い場合や AsA 添加濃度が低い場合、無添加と比べ染着量が低く、逆に過酸化水素濃度が高い場合や AsA 添加濃度が高い場合、無添加より高い染着量が得られた。これらの現象は繊維内部での吸着染料の分解反応に関与することに起因するものと考えられ、繊維表面に吸着した AsA は繊維の内部に浸透、拡散し、繊維内部に吸着した酸化染料および過酸化水素と反応する。吸着酸化染料と反応すると、AsA は還元種として酸化染料をロイコ体へと還元し、吸着染料濃度を低下させ、染着量を減少させると考えられる。それに対して、過酸化水素と反応することで繊維内部の過酸化水素濃度を低下させ、吸着染料の分解反応を抑制するように作用し、染着量を増大させることが考えられる。以上のように、AsA は繊維内部でも吸着染料の分解反応および分解抑制に関与し、それは過酸化水素濃度や AsA 添加濃度に依存することが明らかとなった。

また、AsA にはプロオキシダントとして作用する[10]ことから以下のような説明を試みた。

AsA は繊維中の Cu^{2+} や Fe^{3+} などの遷移金属を還元し自らはモノデヒドロアスコルビン酸ラジカルとなる。還元された Cu^+ 、 Fe^{2+} 等の金属イオンは還元力が強く、繊維内に浸透した過酸化水素および溶存酸素の電子供与体として働き、その結果、過酸化水素からは $\cdot\text{OH}$ 、溶存酸素からは $\text{O}_2^{\cdot-}$ が生成する。さらに $\text{O}_2^{\cdot-}$ は過酸化水素と



のように反応し、 $\cdot\text{OH}$ を生成する。この $\cdot\text{OH}$ は、



のように HO_2^- と協奏反応により繊維に染着した染料を分解する。ただし、この作用は酸化染料の耐酸化性および AsA 添加濃度に依存し、耐酸化分解性が高い 2-アミノ-5-メチルインドアニリンではこの作用の影響はほとんど見られないが、耐酸化分解性が低い 2-アミノ-5-メチルインドフェノールでは新たな染料の吸着が緩慢となる時点で AsA 添加濃度の高い場合に顕在化すると考えることができる。

4. 結論

市販染毛剤に添加される必須成分である EDTA および AsA をそれぞれ pPDA/5AOC および pAP/5AOC の反応成分から成る染料溶液に添加し、羊毛繊維を温度 30°C 浴比 1:40 にて染色した場合の染色挙動から EDTA および AsA の単独での添加作用や役割を明らかにすることを目的に検討した。

その結果、EDTA および AsA の染着量 (K/S-t 曲線) におよぼす効果は、それらの添加濃度および H_2O_2 濃度によって異なることがわかった。

まず、EDTA の作用として繊維表面反応では染浴中の EDTA は繊維表面に吸着し、繊維表面付近の金属イオンと錯塩を形成することで酸化重合反応量を減少させ、染着量を低下させるように作用した。また、EDTA が繊維表面あるいは繊維内部に吸着することによって生じる金属イオンとの錯塩形成に

よる触媒能の低下が繊維内部の未分解の過酸化水素濃度を増大させ、収着染料の分解反応を促進させるように間接的な作用に寄与することを明らかにした。しかし、その作用効果はプレカーサーの反応特性に依存した。

次に、AsA の作用としてまず繊維表面反応では、 H_2O_2 濃度が低濃度の場合、無添加系と比べて染着量はわずかに低下し、この結果は AsA が酸化重合反応過程に作用することで酸化重合反応を阻害したと考えられた。しかし、60mL/L 以上の H_2O_2 系では染着量が無添加系より高くなり、AsA と HO_2^- が繊維表面で反応し、 HO_2^- による染料分解反応が抑制されることが示唆された。次に、繊維内部反応では繊維内部に浸透した AsA は収着酸化染料および浸透した過酸化水素と反応し、収着酸化染料の分解反応に作用した。AsA は収着酸化染料との反応により酸化染料をロイコ体へと還元し、収着染料濃度を低下させ、染着量を減少させた。また、過酸化水素との反応により繊維内部の過酸化水素濃度を低下させ、収着染料の分解反応を抑制し、染着量を増大させた。以上のように、AsA は繊維表面では重合反応と分解反応のいずれにも作用し、さらに繊維内部でも収着染料の分解反応および分解抑制に作用することが明らかとなったが、それらの反応は過酸化水素濃度や AsA 添加濃度に依存することがわかった。

さらに、AsA 添加濃度の高い場合、AsA はプロオキシダントとして作用し、生成した $\cdot\text{OH}$ が HO_2^- との協奏反応により繊維に染着した染料を分解することも考えられた。

第 2 節 AsA/EDTA 共存系での作用と染着挙動におよぼす影響

1. 緒言

第 2 節では第 1 節で使用した必須成分の AsA/EDTA の両添加剤を pPDA/5AOC および pAP/5AOC の反応成分組成から成る染料溶液に添加した染料溶液を用いて羊毛繊維を染色した場合に、それらの複合成分が繊維表面反応および繊維内部反応におよぼす影響について明らかにすることを目的とした。第 2 節にて取り扱う染料溶液組成（酸化染料中間体・アルカリ・過酸化水素・EDTA・AsA）に第 3 節で取り扱う炭酸塩を加えた組成が染毛剤の反応成分/必須成分である。

まず、酸化染料染色における AsA, EDTA の 2 成分添加の複合作用や染着挙動について染色速度曲線を中心に検討した。

2. 実験

2.1 試料

羊毛試料には 1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で処理したメリノ羊毛布帛（水系洗濯用標準梳毛織物；クロツツ・ベッケルト・ジャパン社製）を用いた。

2.2 試薬

酸化染料中間体に pPDA (I), pAP (VI), 5AOC (XIV) を使用した。キレート剤にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩 (EDTA) を、抗酸化剤に L(+)-アスコルビン酸 (AsA) を使用した。その他、25%アンモニア水、30%過酸化水素水は市販試薬特級を使用した。

2.3 染料溶液の調製

プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol 精秤し、EDTA 0.001mol と AsA 0.002mol を加えて 100mL の蒸留水に溶解させた。溶解後、所定濃度に調製した過酸化水素水を混合し、アンモニア水を用いて浴 pH を所定の pH に調整後、全容積を 200mL とした溶液を染料溶液とした。

2.4 染色

三角フラスコに調製した染料溶液を 10mL 入れて、30℃恒温槽にて染液を調温後、予め沸騰水で膨潤させた羊毛試料布 0.25g を染料溶液に投入、5, 10, 20, 30, 40, 60 分静置状態にて処理した。処理後、染色試料布を取り出し、蒸留水で 2 回洗浄後、常温にて自然乾燥させた。

2.5 表面反射率測定

分光色差計 SA-4000（日本電色工業株式会社製）を用いて染色試料布表面の反射率を測定した。さらに、Kubelka-munk 関数より表面染着濃度を表す K/S 値を求め、その最大吸収波長での値を染色時間毎に表し、染色速度曲線を求めた。

3. 結果と考察

3.1 染色溶液中での染料生成におよぼす影響

まず、EDTA/アスコルビン酸添加による染色溶液中での染料生成におよぼす影響について、染料溶液（調製後 10 分の染料溶液）の着色挙動より検討した。

図 18 は、pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系で EDTA/アスコルビン酸の 2 成分添加系において、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、EDTA 添加濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、アスコルビン酸添加濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90mL/L とし、染浴 pH を 10.0 に調整した染料溶液の着色の様子を撮影したもので

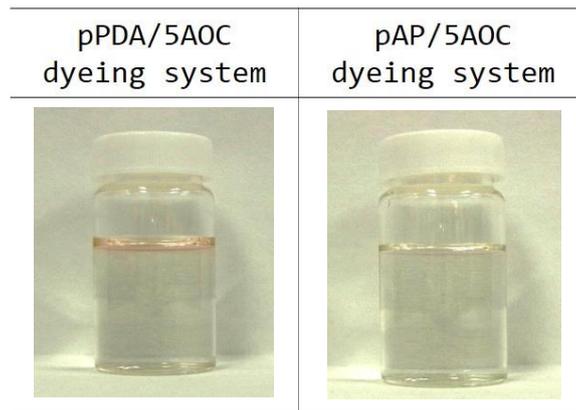


Fig.18 Coloration of the dye solution with EDTA and AsA at room temperature.

[Condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dye bath pH ; 10.0.]

ある。

第1節で示したように、無添加系の染色溶液は pPDA/5AOC 系は橙赤色に、pAP/5AOC 系では濃紺色に着色していたが、EDTA/AsA の2成分添加系の染色溶液では pPDA/5AOC, pAP/5AOC の両染色系ともに無色を呈した。このことから、いずれの染色系においても EDTA/AsA2 成分添加によりバルク溶液中での染料生成は抑制されることがわかる。EDTA と AsA の作用は第1節にて詳しく述べたが、溶液中の金属イオンをキレートし、プレカーサーの酸化反応を阻害する EDTA とプレカーサーと酸化種との反応と競争的に反応し、プレカーサーの酸化反応を阻害する AsA の2成分の複合効果が作用している。EDTA 単独添加の pAP/5AOC 染色系では紫色に着色していたが、AsA が同時に作用することでプレカーサーの酸化を抑制したといえる。また、AsA 単独添加の pPD/5AOC 染色系では橙赤色に着色していたが、EDTA により金属イオンが封鎖され、プレカーサーの酸化反応を抑制したといえることができる。

3.2 染料生成および染色にともなう溶液 pH の変動

染色中の染浴 pH の変動は染着染料の組成に影響することから EDTA/AsA の2成分を添加した染色系における初期染色溶液および染色残液の pH を第1節と同様に調べ、EDTA/AsA 添加の影響について検討した。染料溶液には、図18と同じ組成にて初期 pH を 10.0 と 8.0 の染液を調製し、温度 30°C 、浴比 1:40 で羊毛布を 40 分染色した残液 pH を測定した。表3にその結果と羊毛布無添加でのブランク溶液の 40 分後の pH を示した。

まず、羊毛布無添加でのブランク溶液の pH 変化は pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系のいずれの pH 浴においても 40 分後の pH は低下し、染料溶液基本成分間の一連の反応で水素イオンが生成することがわかる。

一方、羊毛布を添加した場合の染色残液 pH であるが、pPDA/5AOC, pAP/5AOC 染色系ともに羊

毛布の添加，無添加のいずれの場合もブランク溶液の pH とほとんど変わらない値を示した． pH10.0 では初期 pH から残液 pH の変動が小さいのに対して， pH8.0 ではその変動が大きく， pAP/5AOC 染色系では pPDA/5AOC 染色系と比べて pH が低下するようである． 以下では，これらの pH 変動があることを念頭に酸化染料染色におよぼす 2 成分添加の影響について反射率曲線および染色速度曲線より検討を行った．

Table.3 Initial pH and final pH in dyeing solution with the different constituent.

additives	pPDA/pAOC/H ₂ O ₂ dyeing system			pAP/pAOC/H ₂ O ₂ dyeing system		
	Initial pH	final pH (40min)		Initial pH	final pH (40min)	
		with no fabric *	with fabric**		with no fabric *	with fabric**
pH10 EDTA and ascorbic acid	10.01	9.82	9.81	10.01	9.79	9.79
pH8 EDTA and ascorbic acid	8.00	6.15	6.05	8.01	5.89	5.89

* The pH of the dye solution after oxidative coupling without fabric for 40 minutes at 30 degrees.

** The pH of the dye solution after oxidative dyeing with wool fabric for 40 minutes at 30 degrees.

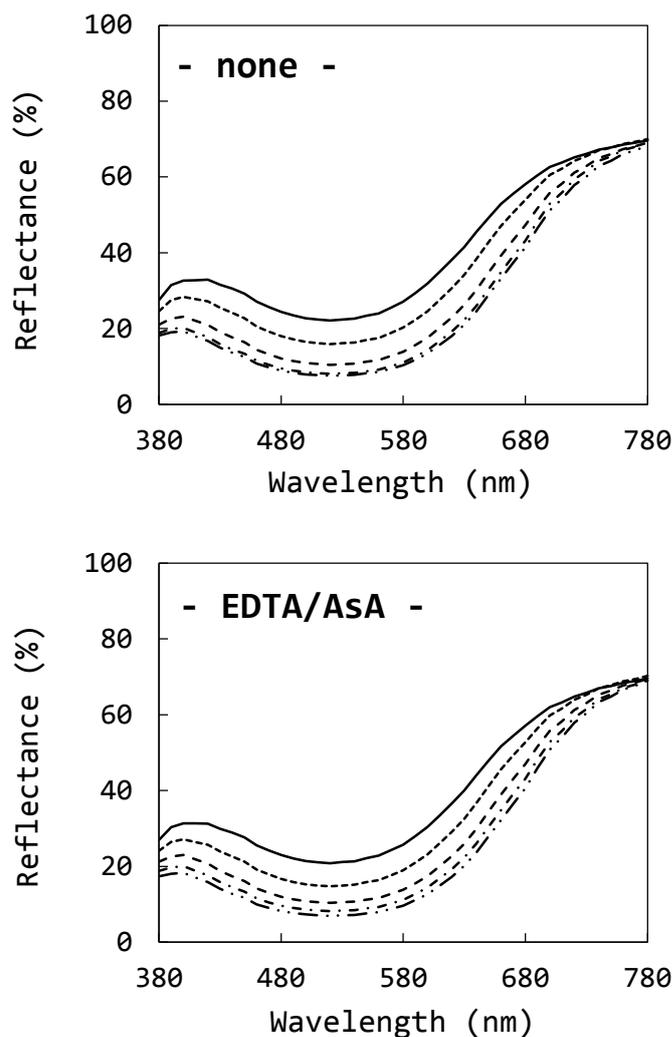
[Condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H₂O₂ concentration; 90mL/L.]

3.3 AsA/EDTA の 2 成分添加の影響

3.3.1 染色布の反射率曲線

まず， pPDA/5AOC および pAP/5AOC 染色系において染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L, EDTA 添加濃度 5×10^{-3} mol/L, AsA 添加濃度 1×10^{-2} mol/L, H₂O₂ 濃度 90mL/L とし， 染浴 pH を 10.0 に調製した染料溶液を用いて， 温度 30°C， 浴比 1:40 で染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を図 19 および図 20 に示す．

図 19 に示した pPDA/5AOC 系では AsA/EDTA 添加系と無添加系との反射率曲線を比較すると， AsA/EDTA 添加系での曲線は無添加系で見られる 520nm をピークとする反射率曲線と同一形状の曲線であることがわかる． pPDA/5AOC の組み合わせにおいて無添加系では第 1 章第 2 節からもわかるように pPDA と 5AOC とのカップリング染料である 2-アミノ-5-メチルインドアニリンが染着している[8]ことから， AsA/EDTA 添加系においても 2-アミノ-5-メチルインドアニリンが繊維に染着しているものと考えられる． それに対して， 図 20 に示した pAP/5AOC 染色系においても AsA/EDTA 添加系の曲線は 480nm をピークとする無添加系と同様の曲線形状を示しており， 本染色系においても pAP と 5AOC とのカップリング染料である 2-アミノ-5-メチルインドフェノールが繊維に染着しているものといえる．



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

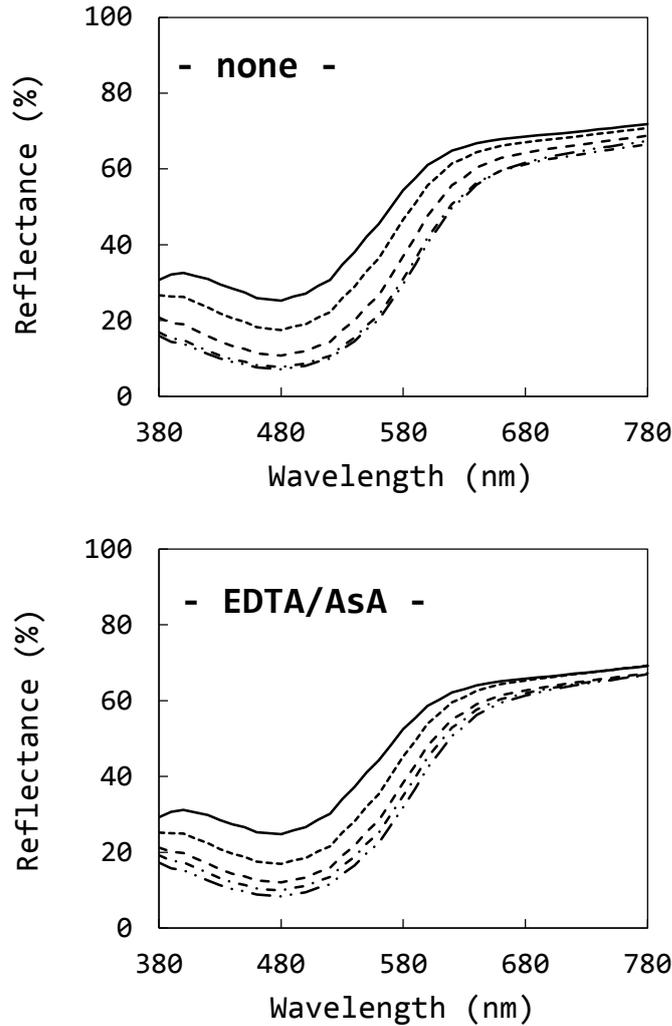
Fig.19 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed in the presence of EDTA and AsA with pPDA/5AOC dyeing system at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

pPDA/5AOC および pAP/5AOC のいずれの染色系においても AsA/EDTA の 2 成分を添加した染料溶液で染色した染色布の染着染料, あるいは染料組成は無添加系での染色のそれと変わらず, 染色溶液が pH9.7~pH10.0 の範囲では AsA と EDTA は重合染料あるいは染料組成に影響をおよぼさないようである.

3.3.2 染色布の K/S・時間 (t) 曲線

次に, 反射率から得られる K/S-t 曲線から検討した. 図 21 に図 19 および図 20 より求めた K/S 値



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

Fig.20 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed in the presence of EDTA and AsA with pAP/5AOC dyeing system at pH10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

を染色時間毎にプロットし, pPDA/5AOC 染色布 (図 21 (A)) および pAP/5AOC 染色布 (図 21 (B)) の $K/S-t$ 曲線を示した.

まず, pPDA/5AOC 染色系では, AsA/EDTA の 2 成分添加系の $K/S-t$ 曲線は無添加系のそれとほぼ一致しており, 添加の影響はほとんど見られない. それに対して, pAP/5AOC 染色系では 10 分までの染色時間では AsA/EDTA の 2 成分添加系は無添加系と同程度の K/S 値を示したが, 20 分以降では染着量に差が現れ, AsA/EDTA 添加系の K/S 値が無添加系と比べて低くなっている.

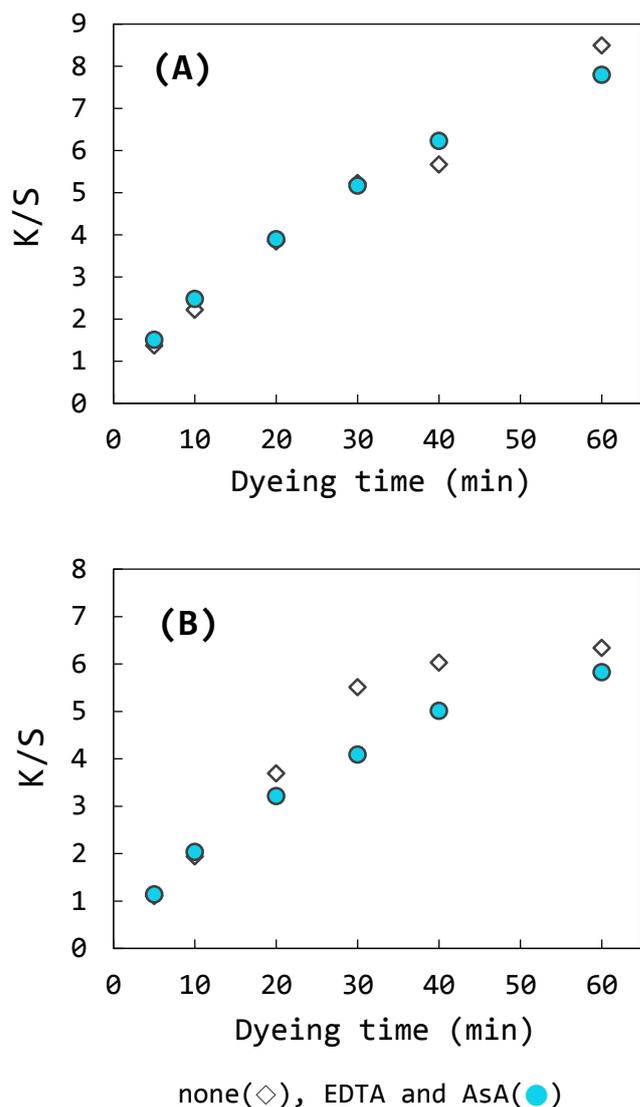


Fig.21 Effects of EDTA and AsA on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system(A) and pAP/5AOC dyeing system(B) at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dye temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

このように酸化染料中間体の組み合わせによる染色系によって、AsA/EDTA の添加に伴う染色挙動が異なったが、現時点では (1) AsA/EDTA 無添加系でのバルク溶液中には重合した酸化染料が存在しており、この染料の染着性が pPDA/5AOC 染色系と pAP/5AOC 染色系によって異なり、pAP/5AOC 染色系では AsA/EDTA の添加により溶液中で重合した酸化染料の染着が阻害された、あるいは (2) 第 1 節で述べたように EDTA および AsA の作用がプレカーサーに依存することから、pPDA/5AOC 染色系では AsA/EDTA 添加の影響が染着量には見かけ上現れなかった、と考えることができる。

まず、(1) のバルク溶液中の染料の影響であるが、pPDA/5AOC 染色系および pAP/5AOC 染色系のいずれの染色系においても染色時間 10 分までの初期染色速度を比較すると、AsA/EDTA 添加系の染着量は無添加系のそれとほぼ一致していることがわかる。このことは、いずれの組み合わせにおいても繊維に染着した酸化染料は繊維表面層での反応による生成染料の染着によるものであり、バルク溶液中で生成した染料の関与はほとんどないと考えられる。

以上のことから AsA/EDTA の 2 成分添加による繊維表面での重合反応・分解反応への影響は小さいことが推測される。また、染色時間 20 分以降の染着量は主に繊維内部での反応を示しているが、第 1 節の EDTA 単独添加において pPDA/5AOC 染色系では EDTA 添加効果は K/S-t 曲線に大きく影響しなかったことから主に AsA の作用が現れていることが考えられる。しかし、染色時間 20 分以降の繊維内部での反応では AsA 単独での過酸化水素による収着酸化染料の分解反応を抑制させる作用が小さくなり、2 成分添加系では見かけ上、無添加の染着量と変わらない結果となっている。また、AsA 単独添加（第 1 節）で H₂O₂ 濃度 90mL/L の染色条件の場合、いずれの染色系でも AsA 添加系の染着量は無添加系のそれより高く、繊維内部で過酸化水素との反応による HO₂⁻ 濃度を低下させたが、2 成分添加系では pAP/5AOC 染色系で染色時間 20 分以降の染着量が無添加系より低下していることから収着酸化染料の分解反応が促進するように作用することがわかる。これらのことから、少なくとも、AsA/EDTA の 2 成分添加は繊維内部での染料濃度を低下させるように作用したと考えることができる。また、繊維表面層での重合反応への添加の影響は見かけ上染着量に現れなかったが、これらの効果はいずれも H₂O₂ との反応によるものであることから、H₂O₂ 濃度条件を変化させて検討を進めることとした。

3.3.3 H₂O₂ 濃度の影響

図 22 は H₂O₂ 濃度を pPDA/5AOC 染色系で 5mL/L、pAP/5AOC 染色系で 30mL/L、それ以外の条件は図 21 と同様とし染色した場合の K/S-t 曲線を示したものである。なお、H₂O₂ 濃度は pPDA/5AOC 染色系では H₂O₂ 単位濃度当たりの染着率が高いのに対し、pAP/5AOC 染色系では低い[8]ことから決定した。

図から明らかなように、H₂O₂ 濃度を低くすると pPDA/5AOC 染色系でも染着挙動に差が現れ、5 分の染色時間では AsA/EDTA の 2 成分添加系の染着量は無添加系のそれとほぼ同程度を示したが、その後 10 分以降の染着量は低下する挙動を示した。

同様に、pAP/5AOC 系でも染色初期から AsA/EDTA の 2 成分添加系の染着量は無添加系のそれと比べて低下しており、60 分までの速度曲線に着目してみると、重合反応より分解反応挙動が優位に現れた曲線形状を示していることがわかる。

以上のことから、染浴 pH10.0 の場合、AsA/EDTA の 2 成分添加効果の発現は、プレカーサーの反応特性および H₂O₂ 濃度に依存するが、少なくとも繊維表面層での重合反応、あるいは重合染料の分解反応を抑制するように作用するといえる。

3.3.4 染浴 pH の影響

続いて、染浴 pH が低くなるとプレカーサーの自己重合染料の染着が生じ（第 1 章第 2 節）、特に pPDA で顕著に認められたことから、カップリング染料と自己重合染料が染着する pH 域での AsA/EDTA の 2 成分添加の影響について反射率曲線より検討を行った。

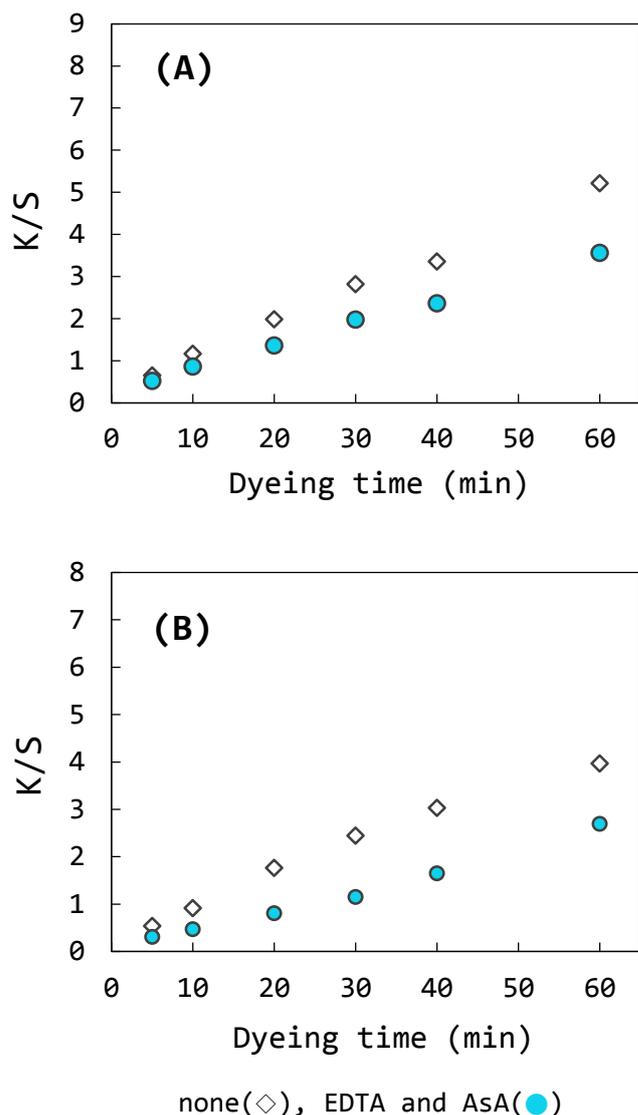
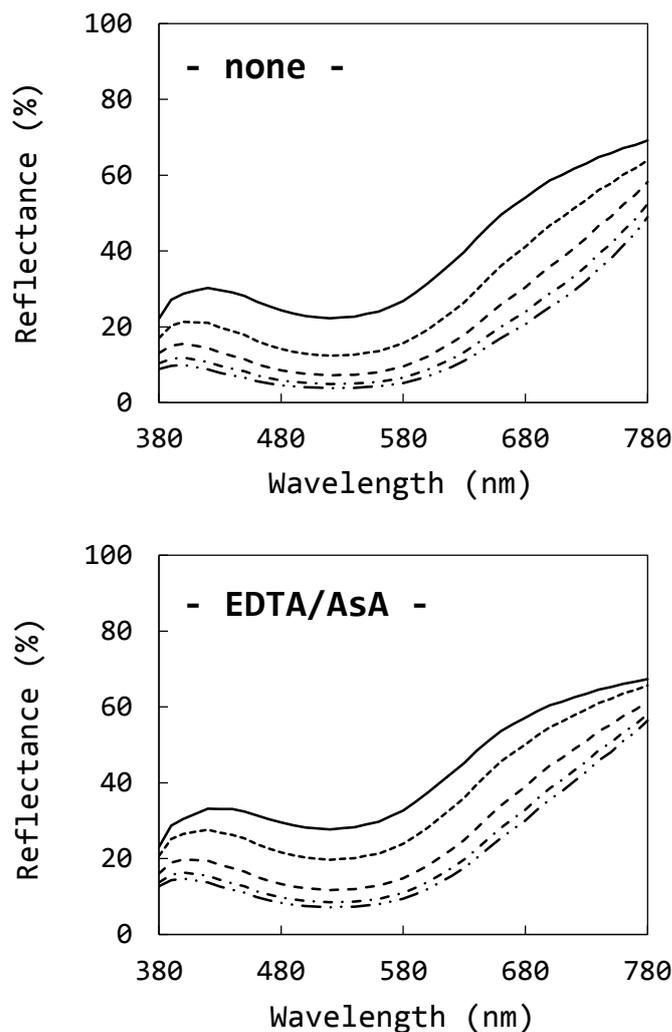


Fig.22 Effects of hydrogen peroxide concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system(A) and pAP/5AOC dyeing system(B) included EDTA and AsA at pH 10.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 5mL/L(A), 30mL/L(B), dye temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

図 23 および図 24 に pPDA/5AOC 染色系および pAP/5AOC 染色系において AsA/EDTA 添加系および無添加系での染色時間毎の反射率曲線を示した。染色条件は染浴初期 pH を 8.0 とした以外は図 19 および図 20 の染色条件と同様である。

まず、pPDA/5AOC 染色系であるが、無添加系の反射率曲線は図 19 に示した pH10.0 での曲線と比べると、700~780nm の波長域に見られる下に凸の吸収が認められる。この吸収は第 1 章第 2 節で述



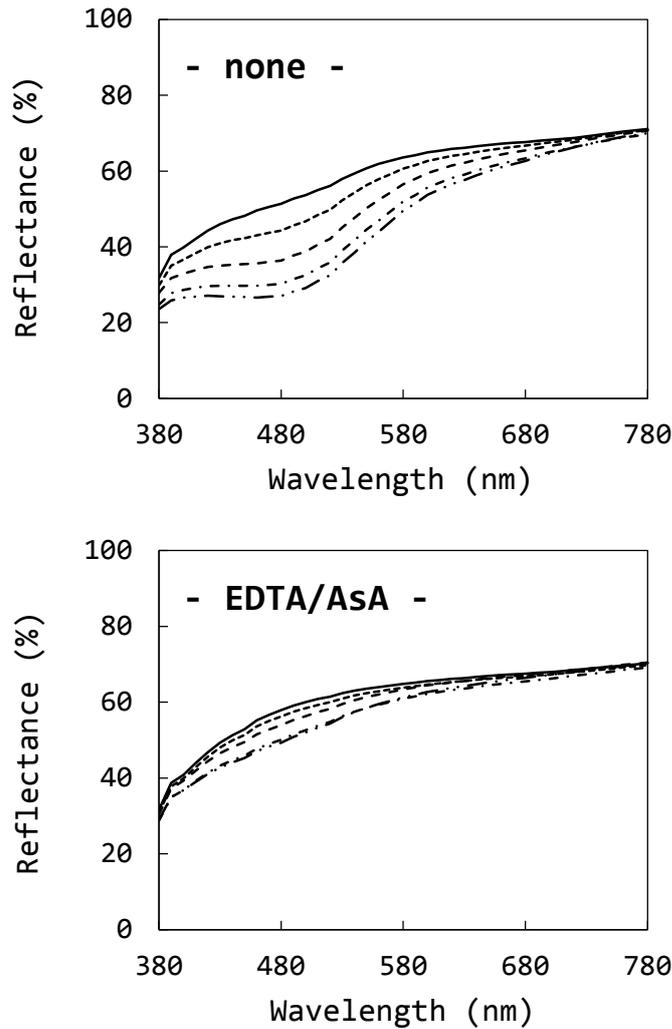
Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

Fig.23 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system at pH8.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

べたように、主に pPDA の自己重合染料である三環体染料のバンドロスキーベースによるものである。一方、AsA/EDTA の 2 成分添加系の反射率曲線は、無添加系でみられたバンドロスキーベースに起因する 700~780nm の波長域の吸収が消失しており、第 3 章第 1 節の結果より主に AsA の作用により自己重合反応が抑制され、バンドロスキーベースの生成を抑制するように作用していることがわかる。

さらに、AsA/EDTA の 2 成分添加系での 520nm 付近の反射率が無添加系でのそれより高い値を示しており、明らかに染着染料濃度が減少していることがわかる。このことは、図 25 (A) に示した



Dyeing time ; 5(-), 10(---), 20(- - -), 30(- - -), 40(- - -)minutes.

Fig.24 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system and pAP/5AOC dyeing system at pH8.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, EDTA concentration ; 5×10^{-3} mol/L, AsA concentration ; 1×10^{-2} mol/L, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

K/S-t 曲線（染色時間毎の 520nm での K/S 値の速度曲線）からも明らかである。すなわち、初期 pH が 8.0 であっても、添加した AsA/EDTA は主たる染着染料である 2-アミノ-5-メチルインドアニリンの重合反応を抑制するようにも作用しているといえる。

一方、pAP/5AOC 染色系であるが、pH8.0 ではカップリング反応率そのものが低いため無添加系においても染着量は低いが、AsA/EDTA が添加された添加系では反射率の変化がほとんど見られず、重合反応が抑制されていることが明白である。図 25 (B) には、480nm での反射率より求めた K/S-t

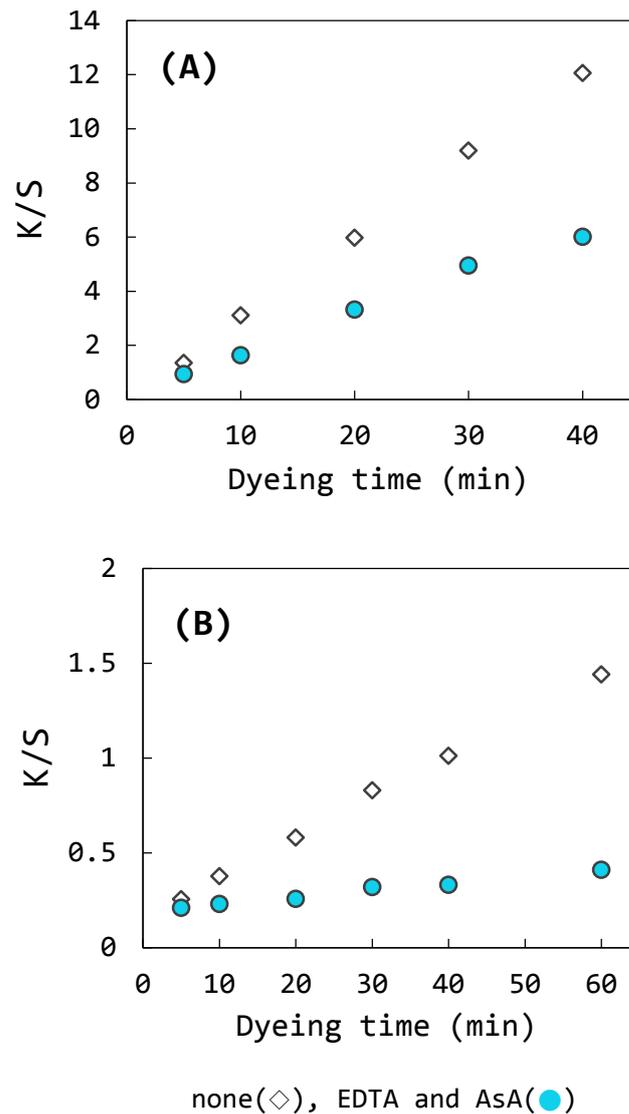


Fig.25 Effects of EDTA and AsA on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system(A) and pAP/5AOC dyeing system (B) at pH 8.0.

[Dyeing condition : Dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, EDTA concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, AsA concentration ; $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dye temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

曲線を示したが、無添加系では時間とともになだらかなカーブを描くように染着量が増大しているのに対し、AsA/EDTAの2成分添加では染色時間5分以降で染着量はほぼ一定でほとんど染料が生成していないことがわかる。この現象は、表3に示した染色溶液の残液pHが6以下に低下していたことから、カップラー成分である5AOCがほとんど反応できない[2]ためである。

以上のように、pH8.0においてもpH10.0と同様にAsA/EDTAの2成分添加は酸化染料の重合反応を抑制するように作用することが明らかになったが、その作用効果はpH8.0の方が顕著である。こ

れは、染浴 pH が低くなれば pAOC の解離が抑えられ、カップリング反応そのものが低下するため、プレカーサーの酸化抑制の影響がより強く現れたと考えられる。

3.3 AsA/EDTA の 2 成分添加の作用

AsA/EDTA 2 成分添加系での酸化染料染色における添加効果は AsA と EDTA との 2 成分の複合作用が繊維表面および繊維内部にて生じる重合反応挙動および分解反応挙動に作用すると考えられる。

まず、繊維表面反応において pPDA/5AOC 染色系であるが、第 1 節に示したように EDTA 添加効果は無添加系の染着量にほぼ影響しなかったことから、AsA/EDTA 2 成分添加系での染着量の結果においても EDTA 添加の影響はほぼないと考えられる。したがって、AsA/EDTA 2 成分添加による染着挙動の変化は AsA の作用によるものである。

それに対して、pAP/5AOC 染色系では第 1 節の結果では AsA、EDTA のいずれの剤も染着挙動に影響していたことから、AsA/EDTA 2 成分添加による染着挙動の変化は AsA および EDTA の競争作用に基づく複合作用によるものであると考えることができる。

また、繊維内部反応では pPDA/5AOC および pAP/5AOC のいずれの染色系においても AsA/EDTA 2 成分添加による染着量は無添加系よりも低い値となり、繊維内部の収着染料濃度を低下させるように作用したが、その反応もまた繊維内部で AsA と EDTA との競争作用に基づく複合作用によるものであると考えることができる。

4. 結論

染毛剤に含まれる必須成分である AsA と EDTA の両添加剤を pPDA/5AOC および pAP/5AOC の反応成分組成から成る染料溶液に添加した染料溶液を用いて羊毛繊維を染色した場合に、それらの複合作用が繊維表面反応および繊維内部反応におよぼす影響について明らかにすることを目的として、染色速度曲線および反射率曲線、染色挙動等により検討を行った。

その結果、まず染浴 pH10.0 における染料溶液中での染料生成では、2 成分を添加することによって EDTA のキレート作用および AsA の酸化種との競争反応によるプレカーサーの酸化反応の抑制作用によりいずれの染料中間体の組み合わせにおいても重合反応が抑制されることでバルク溶液は無色を呈した。

染色速度曲線において、染浴 pH10.0 の場合、AsA/EDTA 2 成分添加効果の発現は、プレカーサーの反応特性および H₂O₂ 濃度に依存したが、少なくとも繊維表面相での染料生成を抑制するように作用した。

また、染浴 pH8.0 での染色においても、同様に染料生成を抑制するように作用したが、特に、pPDA/5AOC 染色系では染色時間が長くなるに従い染着量の増加が顕著になるバンドロスキーベースの染着を抑制するように作用することがわかった。

また、AsA/EDTA 2 成分添加による染着挙動を第 1 節で得られた単独系での作用を合わせて再考すると、pPDA/5AOC 染色系では AsA の作用に、pAP/5AOC 染色系では AsA および EDTA の複合作用によるものであることが示唆された。

第 3 節 アンモニウム塩系での作用と染着挙動におよぼす影響

1. 緒言

第 3 節では染毛剤組成である反応成分（酸化染料中間体・アルカリ・過酸化水素）に加えて添加される必須成分（AsA・EDTA・炭酸塩）の必須成分の中から pH 緩衝剤として添加される炭酸塩の酸化染料染色における作用や役割を明らかにすることを目的として、染色速度曲線を中心に検討を行った。

2. 実験

2.1 実験試料

羊毛試料には 1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で処理したメリノ羊毛布帛（水系洗濯用標準梳毛織物；クロツツ・ベッケルト・ジャパン社製）を用いた。

2.2 試薬

酸化染料中間体に東京化成工業株式会社製の pPDA (I), pAP (VI), 5AOC (XIV) を使用した。アンモニウム塩には炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸二アンモニウム、酢酸アンモニウム（市販試薬特級）を使用した。その他、25%アンモニア水、30%過酸化水素水は市販試薬特級を使用した。

2.3 染料溶液の調製

プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol 精秤し、所定濃度のアンモニウム塩水溶液 100mL に溶解させた。溶解後、90mL/L の過酸化水素水濃度のアンモニウム塩水溶液（所定濃度）を混ぜ合わせ、アンモニア水を用いて染浴 pH を所定の pH に調整後、全容積を 200mL に調製した溶液を染料溶液とした。

2.4 染色

三角フラスコに調製した染料溶液を 10mL 入れて、30℃恒温槽で染液を調温後、予め沸騰水で膨潤させた羊毛試料布 0.25g を染料溶液に投入、5, 10, 20, 30, 40, 60 分静置状態にて処理した。処理後、試料を取り出し、蒸留水で 2 回洗浄後、常温にて自然乾燥させた。

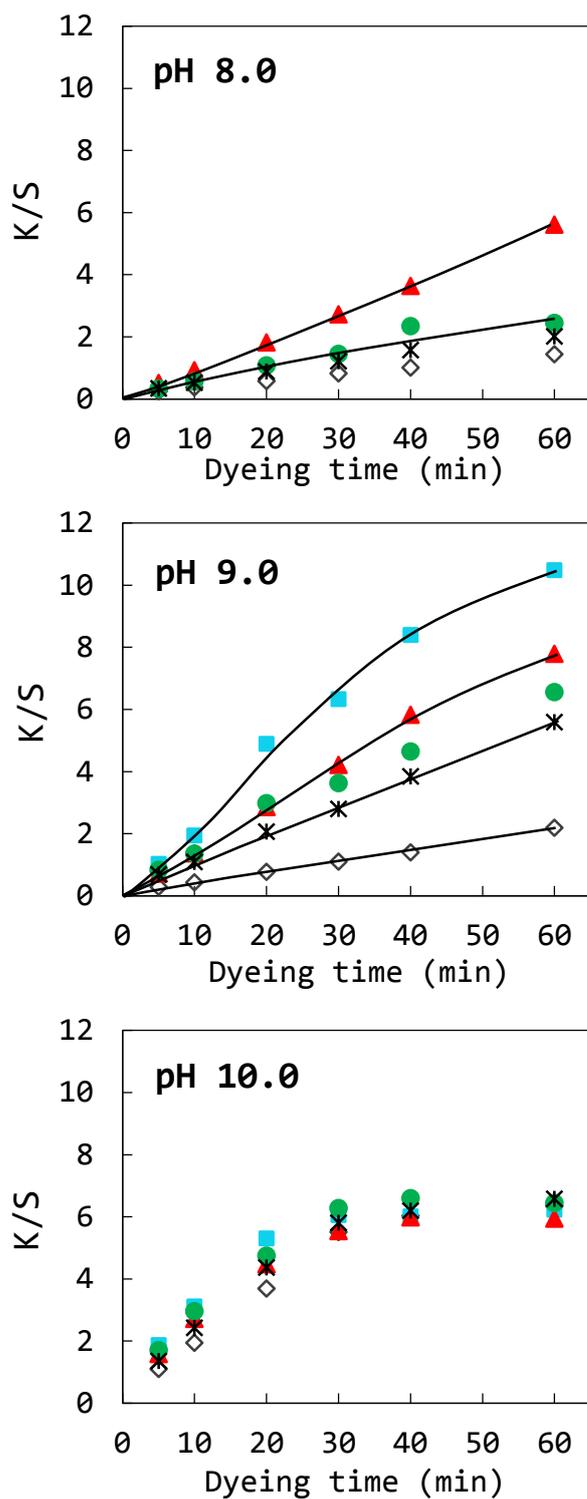
2.5 染色試料布表面反射率測定

分光色差計 SA-4000（日本電色工業株式会社製）を用いて染色試料布表面の反射率を測定した。さらに、Kubelka-munk 関数より表面染着濃度を表す K/S 値を求め、その最大吸収波長での値を染色時間毎に表し、染色速度曲線を求めた。

3. 結果

まず、pAP/5AOC 染色系において、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90mL/L、各アンモニウム塩濃度を $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ とし、染浴 pH を 8.0, 9.0 および 10.0 に調製し、温度 30℃、浴比 1:40 として染色した羊毛布の K/S-t 曲線を図 26 に示した。

染色初期速度に着目すると、いずれの pH においてもアンモニウム塩添加系の染着量は塩無添加系のそれよりも高い値を示し、その増加量は pH8.0 では小さく、pH9.0 および 10.0 では大きい結果となっている。それに対して、長時間染色では pH によって挙動が異なっている。pH8.0 では炭酸アンモニウム塩系の染着量が無添加のそれより高く、その他の塩では炭酸塩ほどの増大効果は見られなかつ



none(◇), Ammonium carbonate(■), Ammonium hydrogen carbonate(▲),
 Ammonium phosphate(●), Ammonium acetate (*)

Fig.26 Effects of ammonium salts on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, ammonium salts concentration ; $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

た。また、pH10.0では染色時間20分以降の染着量は炭酸アンモニウム塩、リン酸アンモニウム塩、酢酸アンモニウム塩の順に高く、それ以上の染色時間では染着量が一定値を示している。pH9.0では、各アンモニウム塩による染着量に明らかな差がみられ、炭酸アンモニウム塩、(炭酸水素アンモニウム塩)、リン酸アンモニウム塩、酢酸アンモニウム塩の順に染着量が大い結果となっている。ここで、pH9.0の染色速度曲線に着目すると、炭酸アンモニウム塩、炭酸水素アンモニウム塩、およびリン酸アンモニウム塩では染色時間10分を変曲点とし、それまでは染着量が直線的に増加する曲線、変曲点以降、時間とともにゆるやかなカーブを描く増大曲線を示し、変曲点前後で染着挙動が異なることが示唆される。その挙動はpH8.0でも同様の傾向が見受けられるものの、pH9.0ほど顕著ではない。以上の挙動より繊維表面での反応を表している染色初期の曲線が直線であることから、表面反応において生成した染料が分解される分解反応が染着量に現れた結果であると読み取ることができる。

また、図27にpAP/5AOC染色系において、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度90mL/L、染浴pHを9.0とし、各アンモニウム塩添加濃度を変化させて染色した場合のK/S-t曲線を示した。塩添加濃度を $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ を図27(A)に、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ を図27(B)に示した。

塩の種類にかかわらずアンモニウム塩添加濃度が低下すると、染着量は添加濃度につれて減少することがわかる。また、アンモニウム塩添加濃度の低い $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ では染色速度曲線が染色初期に染着量が抑えられた曲線であると読むことができ、塩濃度が低い場合、繊維表面での重合反応と分解反応の寄与は分解反応優位であるということが出来る。さらに、炭酸アンモニウム塩系の染着量は塩添加濃度が低い場合は他の塩系のそれと大きく変わらないのに対して、塩添加濃度が高くなるほど炭酸アンモニウム塩系の染着量が増大することもわかる。

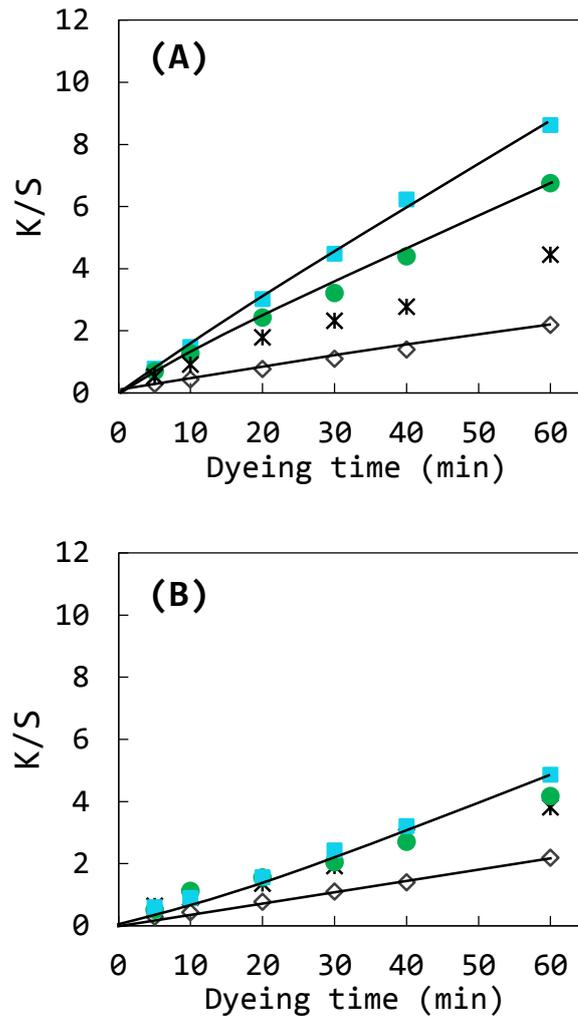
次に、pPDA/5AOC染色系において、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度75mL/L、各アンモニウム塩濃度 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ として染浴pHを8.0、9.0および10.0に調製した染料溶液を用いて温度30°C、浴比1:40で染色した羊毛布のK/S-t曲線を図28に示した。検討にあたり、第1章第2節でも明らかなように、pPDA/5AOC染色系においてpH10.0では二環体染料である2-アミノ-5-メチルインドアニリンが染着するが、pH8.0では二環体染料の他バンドロスキーベースの染着も認められる[2]。そこでpH10.0は二環体染料による染着の結果であること、pH8.0は二環体染料とそれ以外の染料の複合した結果であることを念頭に考察する。

まず、初期速度に着目するとpH10.0ではリン酸および酢酸アンモニウム塩添加系での染着量は塩無添加系のそれとほぼ同程度を示し、炭酸アンモニウム塩添加系での染着量は無添加系のそれと比べて増加した。一方、pH9.0および8.0であるが、リン酸および酢酸アンモニウム塩系での染着量は塩無添加系のそれよりも低い値を示しており、炭酸アンモニウム塩添加系での染着量は塩無添加系のそれより増加した。

以上の結果よりpPDA/5AOC染色系では炭酸アンモニウム塩が染着量を増大するように作用し、その他の塩では繊維表面の染料濃度を低下させる、あるいは分解反応を促進させる作用が生じていると考えることができる。

pPDA/5AOC染色系においてpH8.0ではバンドロスキーベースの生成が生じ、繊維に染着する[4]ため、アンモニウム塩添加系におけるpH8.0での反射率曲線について図29に示した。

図から明らかなように、塩無添加系において認められた長波長域(600~780nm)の反射率の低下は

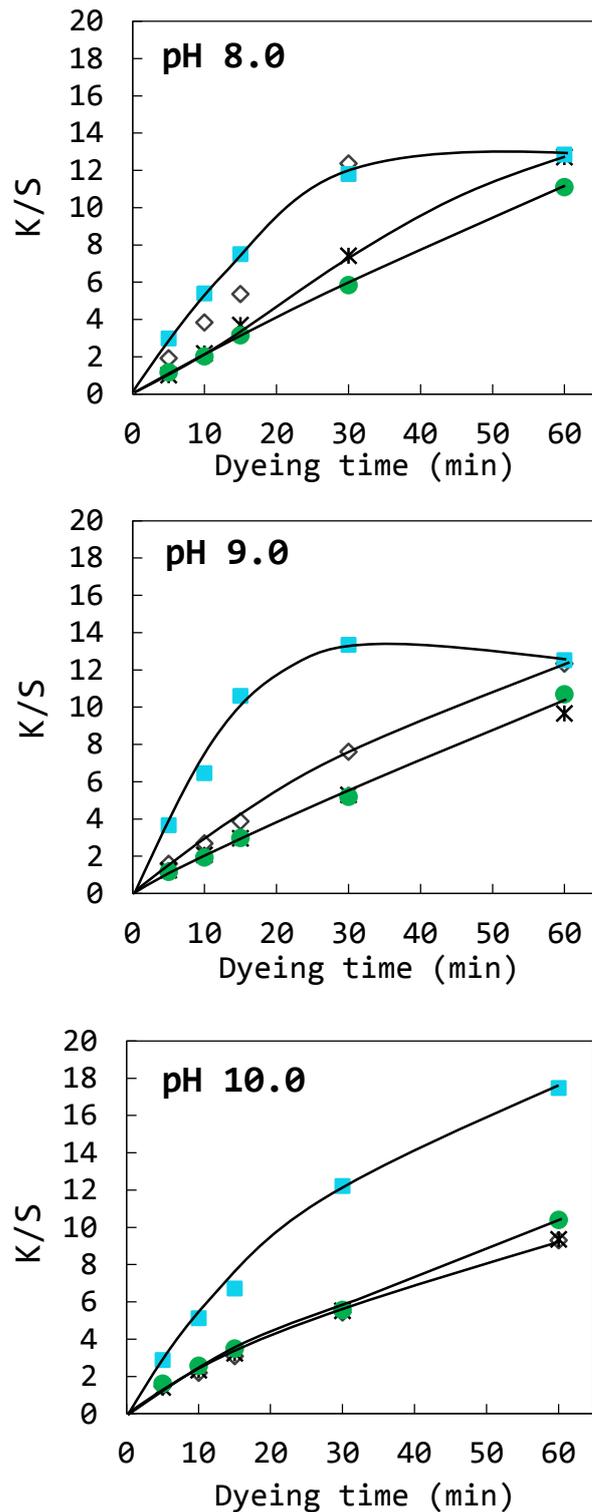


none(◇), Ammonium carbonate(■), Ammonium phosphate(●),
Ammonium acetate (*)

Fig.27 Effects of ammonium salts concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pAP/5AOC dyeing system. [Dyeing condition : Dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, ammonium salts concentration ; 5×10^{-2} mol/L(A), 1×10^{-2} mol/L(B), H_2O_2 concentration ; 90mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

各アンモニウム塩を添加することにより長波長域の反射率低下が抑えられた曲線となっている。リン酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウム塩添加系の反射率曲線はバンドロスキーベースの生成はかなり抑制されているもののいずれの塩においても長波長域の曲線形状はブロードであることからバンドロスキーベースも染着しているものと考えられた。

また、pPDA/5AOC 染色系での炭酸アンモニウム塩添加系において、塩添加濃度を 5×10^{-2} mol/L, 1×10^{-2} mol/L と変化させて染色した羊毛布の K/S-t 曲線を図 30 に示した。染浴条件は pH9.0 とし、そ



none(◇), Ammonium carbonate(■), Ammonium phosphate(●),
Ammonium acetate (*)

Fig.28 Effects of ammonium salts on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system.

[Dyeing condition : dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, ammonium salts concentration ; $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 75mL/L , dye temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

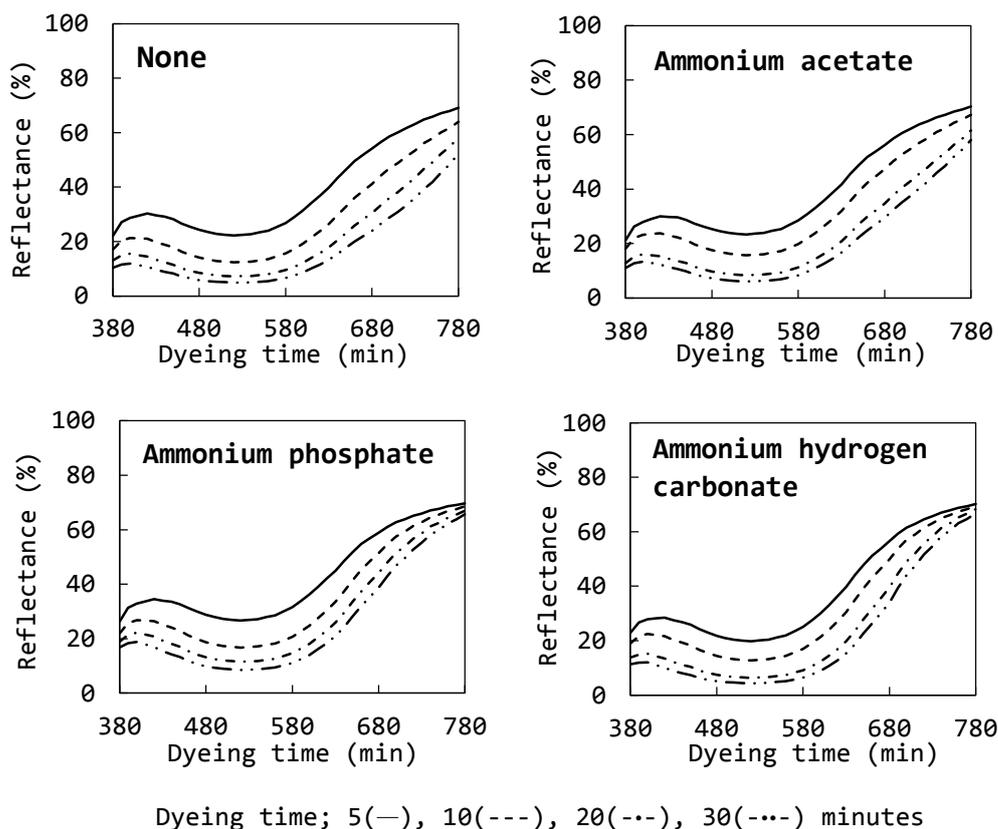


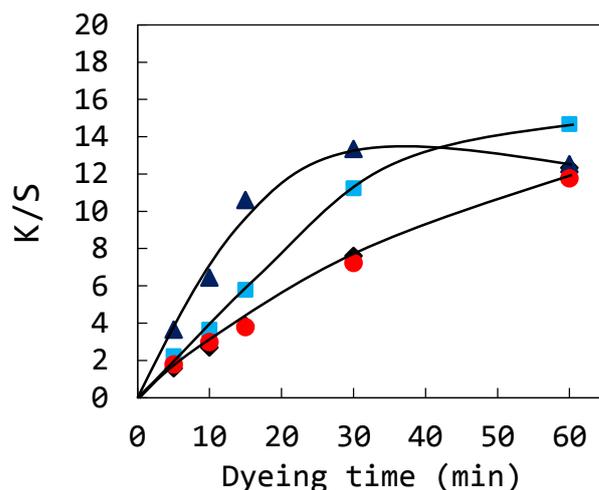
Fig.29 Plots of reflectance versus wavelength for the wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system at pH 8.0.

[Dyeing condition : dye concentration ; 5×10^{-3} mol/L, ammonium salts concentration ; 1×10^{-1} mol/L, H_2O_2 concentration ; 75 mL/L, dye temperature ; $30^\circ C$, liquor ratio ; 1:40.]

れ以外は図 28 と同条件として染色した。

図から明らかなように、初期速度は炭酸アンモニウム塩を添加濃度の高い 1×10^{-1} mol/L 添加系の染着量が最も高い値を示し、 5×10^{-2} mol/L, 1×10^{-2} mol/L と添加濃度を低下させるにつれて染着量が減少し、 1×10^{-2} mol/L 添加系での染着量は塩無添加系のそれとほぼ同程度を示した。長時間染色での速度曲線に着目すると、 1×10^{-1} mol/L 添加系の染着量は染色時間 30 分で低下する曲線を示し、炭酸アンモニウム塩濃度が高い場合、繊維内部に収着した酸化染料の分解反応を促進させているようである。それに対して、添加濃度の低い 1×10^{-2} mol/L 添加系では無添加系の速度曲線とほぼ同じ曲線であり、その程度のアンモニウム塩量では一連の酸化重合・分解反応に影響しないことがわかる。

以上の結果から pAP/5AOC 染色系では基本的にアンモニウム塩添加は塩無添加系と比べて染着量を増大させたが、それは染浴 pH および塩添加濃度に依存した。一方、pPDA/5AOC 染色系では炭酸アンモニウム塩添加は塩無添加系と比べて染着量を増大させ、リン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム塩添加は塩無添加系と比べて染着量を低下させた。その染着量の増減も染浴 pH および塩添加濃度に依存することがわかった。



Ammonium carbonate concentration: 0mol/L(◇), 1×10⁻²mol/L(●),
5×10⁻²mol/L(■), 1×10⁻¹mol/L(▲).

Fig.30 Effects of ammonium salts concentration on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system at pH 9.0.

[Dyeing condition : Dye concentration ; 5×10⁻³mol/L, H₂O₂ concentration ; 75mL/L, dye temperature ; 30°C, liquor ratio ; 1:40.]

4. 考察

以上の得られた結果について考察する。通常染色の場合、塩を添加すると塩析効果により染着量が増大する現象は周知の事実である。本実験で使用した炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、酢酸塩による塩析効果は染色系中に生じる可能性もあるが、pAP/5AOC および pPDA/5AOC 染色系のいずれの系においても染浴 pH や各アンモニウム塩添加濃度を変えて染色した場合の初期染色速度に一律の関係性が得られていない。このことから塩析だけによる染着挙動が現れた結果ではないことが示唆されるが、アンモニウム塩の種類による塩析の程度については検討が必要である。ここではそれ以外に考えられる染料溶液を構成する分子の状態から考察することとした。表 4 に各染料溶液中に共存する分子種およびイオン種として考えられるものを示した。

各溶液の pK は酢酸アンモニウム 6.94, リン酸アンモニウム 7.88, 炭酸水素アンモニウム 7.84, 炭酸アンモニウム 8.86 であり、これらの pK 以上となると、酢酸アンモニウム塩染浴中では酢酸イオン、リン酸アンモニウム塩染浴中ではリン酸イオン、炭酸水素および炭酸アンモニウム塩染浴中では炭酸イオンが増加する。

逆に、pH が低くなると、それらのイオン量が減少し、各染浴中では酢酸、リン酸水素イオン、炭酸水素イオンの水素イオンを持つ分子種、イオン種が生成する。

pAP/5AOC 染色系において pH9.0 および 8.0 の K/S-t 曲線でアンモニウム塩添加系の染着量が塩無添加系のそれより増大していたことから、これらの酢酸、リン酸水素イオン、炭酸水素イオンの共存が H₂O₂ の分解作用を抑制し、染着量が増大したものと考えられる。また、添加濃度についても添加濃度

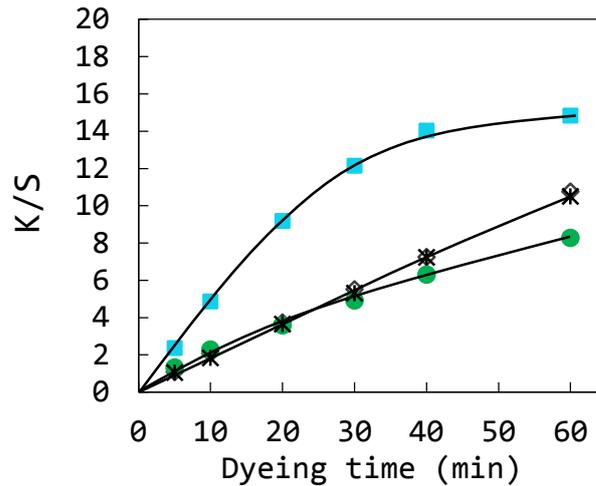
Table.4 Ions exist in the dye solution.

H ⁺ amount : pH8		pH9		pH10	
Ammonium acetate	CH ₃ COO ⁻	<	CH ₃ COO ⁻	<	CH ₃ COO ⁻
	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺
	CH ₃ COOH	>	CH ₃ COOH	>	CH ₃ COOH
Ammonium phosphate	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺
	PO ₄ ³⁻	<	PO ₄ ³⁻	<	PO ₄ ³⁻
	HPO ₄ ²⁻	>	HPO ₄ ²⁻	>	HPO ₄ ²⁻
Ammonium hydrogen carbonate	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺
	CO ₃ ²⁻	<	CO ₃ ²⁻	<	CO ₃ ²⁻
	HCO ₃ ⁻	>	HCO ₃ ⁻	>	HCO ₃ ⁻
Ammonium carbonate		<	NH ₄ ⁺	<	NH ₄ ⁺
		<	CO ₃ ²⁻	<	CO ₃ ²⁻
		>	HCO ₃ ⁻	>	HCO ₃ ⁻

が高い場合は、染浴中に共存する分子種およびイオン種量が多く分解抑制したのに対し、添加濃度が低い場合は H₂O₂ の分解量が分子種およびイオン種の存在量より多く、染着染料が分解されたものと考えられた。

しかし、pPDA/5AOC 染色系においては pH9.0 でリン酸および酢酸アンモニウム塩添加は塩無添加の染着量より低下している。この現象であるが、pAP/5AOC 染色系の染着挙動からすると、分解が促進することは考え難く、酸化重合反応が抑制されたと考えられる。各染浴中で生成するリン酸水素イオン、酢酸イオンは繊維表面に内在する金属イオンの単座配位子として作用し、羊毛中の Fe および Cu に配位結合するものと考えられる。その結果、金属イオンの触媒能が低下することにより酸化重合反応が抑制されたと考えることで一応説明できる。ところが、pPDA/5AOC 染色系では六座配位子である EDTA 共存系において EDTA の配位の影響がほとんど見られない結果を得ている。このことは、一見矛盾するようであるが、EDTA はリン酸や酢酸に比べ分子量が大きく、共存系では繊維への吸着量が少ないと考えられ、pPDA/5AOC の生成反応への影響が小さかったと考えられる。つまり、pH9.0 ではリン酸および酢酸アンモニウム塩染浴中のリン酸および酢酸の各種イオンが繊維表面の金属イオンと単座配位結合し、金属イオンの触媒能を低下させ、酸化重合反応を減少させた。しかし、一方では pAP/5AOC 染色系の場合と同様に、リン酸水素イオンおよび酢酸の共存が H₂O₂ の分解作用を抑制していると考えられることから、酸化重合反応の抑制と分解反応の抑制の両作用が競争的に作用した結果、pPDA/5AOC 染色系では塩無添加系での染着量より低くなったと考えられる。

図 31 に pPDA/5AOC 染色系において、H₂O₂ 濃度を 90mL/L、染浴 pH を 9.0 として塩添加濃度を 1×10⁻¹mol/L とし、染色した羊毛布の K/S-t 曲線を図 30 に示した。リン酸水素イオンおよび酢酸による単座配位子としての作用により、酸化重合反応は減少するが、H₂O₂ 濃度が 75mL/L の場合よりも反応性は高く、さらに分解も抑制される結果、染着量は見かけ上、塩無添加系が同程度となる結果となったと考えられる。また、リン酸および酢酸アンモニウム塩添加系の pH10.0 での染着量は塩無添加系で



none(◇), Ammonium carbonate(■), Ammonium phosphate(●),
Ammonium acetate (*)

Fig.31 Effects of ammonium salts on the uptake of oxidation dyes for wool fabrics dyed with pPDA/5AOC dyeing system at pH.9.0.

[Dyeing condition : Dye concentration ; $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, ammonium salts concentration ; $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$, H_2O_2 concentration ; 90mL/L , dye temperature ; 30°C , liquor ratio ; 1:40.]

のそれと同程度を示したが、この結果も pH10.0 染浴中に共存する分子種およびイオン種にリン酸水素イオンおよび酢酸の存在量が pH9.0 染浴中より少ないことなどによる両作用のバランスの結果と言える。

それに対して、炭酸アンモニウム塩であるが、炭酸イオンおよび炭酸水素イオンは単座配位子としての結合定数が小さく、そのため酸化重合反応への影響は小さく、染料分解作用が強く現われるため、他のアンモニウム塩での染着量と比べて高い染着量となったと考えることができた。ところで、pH8.0 についてであるが、炭酸水素アンモニウム塩添加効果が pH9.0 および pH10.0 と異なっている。これは添加塩が炭酸水素アンモニウムであること、pH8.0 では H_2O_2 の分解作用も小さいこと、また図 28 からもわかるようにバンドロスキーベースの生成が関与していることなどから、pH9.0, 10.0 とは傾向の異なる結果となったと考えられる。

5. 結論

pH 緩衝剤として添加される塩類の中のアンモニウム塩について、数種のアンモニウム塩添加酸化染料染色系において、基質に羊毛繊維を用いて染着量 (K/S) - 時間 (t) 曲線から酸化染料染着挙動におよぼすアンモニウム塩効果について検討を行った。

その結果、アンモニウム塩添加は塩無添加系と比べて染着量を増大させた。その染着量の増加は染浴 pH と塩添加濃度に依存し、アンモニウム塩添加による染着量の増加は染浴中での炭酸水素イオン、リン酸水素イオンおよび酢酸の共存が H_2O_2 の分解作用を抑制したことにより染着量が増大したものと考えられた。

また、リン酸および酢酸アンモニウム塩染浴中のリン酸水素イオンおよび酢酸が繊維表面相の金属イオンと単座配位子として配位結合し、繊維表面での金属イオンの触媒能を低下させ、酸化重合反応を減少させることが考えられた。

第 3 章 の ま と め

第 3 章ではこれまでで明らかになった繊維表面層で酸化重合と分解反応が並行して進行する酸化重合染色機構に基づき、市販染毛剤の必須成分である EDTA、アスコルビン酸および炭酸塩が一連の酸化重合・分解反応におよぼす影響について明らかにすることを目的として検討を行った。

第 1 節では抗酸化剤として添加される AsA、およびキレート剤の EDTA を反応成分モデル溶液にそれぞれを添加した染料溶液で羊毛繊維を染色し、薬剤の作用を明らかにすることを目的として検討を行った。その結果、各成分が K/S-時間曲線におよぼす影響は添加濃度、 H_2O_2 濃度によって異なることがわかった。まず染料溶液中での染料生成（浴 pH10.0）において、プレカーサーの種類によって異なり、EDTA は溶液中の金属イオンをキレートすることでヒドロキシラジカル量を抑制する一方、アスコルビン酸は酸化種に対して還元種として作用し、活性酸化種とのプレカーサーおよびアスコルビン酸との競争反応の反応速度定数がプレカーサーの種類によって差異が認められた。得られた染色挙動では EDTA は繊維に吸着し、繊維表面付近の金属イオンと錯塩を形成することで酸化重合反応量を減少させ、染色量を低下させるように作用した。さらに、EDTA 添加濃度が高くなると負に帯電した EDTA が繊維表面に局在化することでパーヒドロキシアニオンの繊維表面濃度が静電反発により低下することから染色量が増大することが示唆された。また、アスコルビン酸は H_2O_2 濃度が低濃度の場合、無添加系と比べて染色量は低下し、この結果はアスコルビン酸が酸化重合反応過程に作用することで酸化重合反応を阻害したが、60ml/L 以上の H_2O_2 系では染色量が無添加系より高くなり、アスコルビン酸とパーヒドロキシアニオンが繊維表面で反発し、 HO_2 による染料分解反応が抑制されることが示唆された。さらに、アスコルビン酸濃度の高い系ではアスコルビン酸はプロオキシダントとして作用し、生成したヒドロキシラジカルがパーヒドロキシアニオンとの協奏反応により繊維に染色した染料を分解することが考えられた。

以上の結果をまとめると AsA は繊維表面での作用として、酸化重合反応の抑制作用、また還元種として作用し繊維表面の酸化染料を還元し繊維表面染料濃度を低下させた。さらに、繊維表面に吸着し、分解種のパーヒドロキシアニオンとの反発作用により分解反応を抑制した。また、繊維内部での作用として、繊維内部に浸透、拡散したアスコルビン酸は吸着酸化染料および過酸化水素と反応し、吸着酸化染料の分解反応および分解反応に寄与する過酸化水素濃度を低下させ、分解抑制に作用することが明らかとなった。また、EDTA は主に繊維表面において金属イオンへのキレート作用および金属イオンとの錯塩形成により重合反応を阻害することが分かった。さらに、繊維内部への未分解の過酸化水素濃度を増大させ、間接的に吸着染料の分解反応を促進するように作用した。第 2 節では AsA および EDTA の単独での作用は第 1 節で明らかとなったが、その共存による作用、役割を検討し、AsA および EDTA の競争作用に基づく複合効果による挙動であると読み取ることができた。

続いて第 2 節では、EDTA とアスコルビン酸の両成分添加が染色挙動におよぼす影響について第 1 節と同様に検討を行った。EDTA/アスコルビン酸両成分の添加効果の発現は、プレカーサーの反応特性および H_2O_2 濃度に依存したが、少なくとも繊維表面相での染料生成を抑制するように作用し、pPDA/5AOC 染色系ではアスコルビン酸の作用に、pAP/5AOC 染色系では EDTA およびアスコルビン酸の複合作用によるものであることが示唆された。

また、第 3 節では炭酸塩の添加効果を明らかにすることを目的とし、基質に羊毛繊維を用い、種々のアンモニウム塩を用いて染色条件を変化させ検討した。その結果、塩添加は無添加系と比べて染着量を増大させ、アンモニウム塩添加により共存する染浴中の炭酸水素イオン、リン酸水素イオンおよび酢酸が H_2O_2 の分解作用を抑制し染着量が増大すると考えられた。その程度は塩添加濃度や染浴 pH、 H_2O_2 濃度の因子によって寄与率が異なることを明らかにした。以上のように、第 3 章の検討よりこれまで明らかにされてこなかった EDTA、アスコルビン酸や炭酸塩の添加剤の添加効果および酸化重合・分解反応への寄与について明らかにすることができた。

以上の一連の研究により、繊維表面重合・染着機構により酸化重合した生成酸化染料は繊維表面層にて分解反応が生じる酸化重合・分解反応を明らかにするとともに、不明であった必須成分の添加効果および酸化重合・分解反応への寄与について明らかにすることができた。

引用参考文献

- 1) J. F. Corbett, "Hair Colorants: Chemistry and Toxicology", Micelle Press, England.
- 2) 桑原里実, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **67**, 176 (2011).
- 3) 桑原里実, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **69**, 13 (2013).
- 4) 吉勝友美, 坂田佳子, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **64**, 244 (2008).
- 5) 吉勝友美, 坂田佳子, 菅井實夫, 上甲恭平, *繊維学会誌*, **63**, 264 (2007).
- 6) Y. Feng and A. Chan, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, **45**, 299 (1994).
- 7) N. Yamamoto, T. Kubozono, and Y. Kinoshita, *J.Oleo Sci.*, **50**, 507 (2001).
- 8) 上甲恭平, 桑原里実, 吉勝友美, 坂田佳子, *繊維学会誌*, **63**, 205 (2007).
- 9) 加藤三佳, 桜井光一, 藤本幸男, *薬学雑誌*, **122**, 831 (2002).
- 10) Q. Chen, M.G. Espey, A.Y. Sun, C. Pooput, K.L. Kirk, M.C. Krishna, D.B. Khosh, J. Drisko, and M. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 11105 (2008).

結 章 総 括

染毛剤に応用されている酸化染料染色において繊維固/染液界面で酸化重合した染料により染着されるとした繊維表面重合・染着機構に基づき、繊維表面での染毛剤成分をも含めた反応系がケラチン繊維の染着挙動に如何に寄与しているかに関する知見を得ることを目的として、酸化染毛剤のモデル溶液を用いて一連の研究を行った。

第 1 章では繊維表面重合・染着機構に基づき、酸化染料のケラチン繊維に対する染着挙動についての知見を得ることを目的として、反応成分である酸化染料中間体（プレカーサー、カップラー）、アルカリ、過酸化水素をベースとした染料溶液中での羊毛繊維に対する染着挙動を K/S -時間 (t) 曲線および $L^*a^*b^*$ 表色系より検討した。第 1 節では溶液中で二環体染料のみを生成することが知られているプレカーサーとカップラーとの組み合わせを選択し、基質に羊毛繊維を用い、染料中間体/アルカリ/過酸化水素から成る反応成分のみのモデル溶液を作製した染色系を用いて染浴 pH や過酸化水素濃度、染色温度等の染色条件を変化させた場合の羊毛繊維の K/S -時間曲線を検討した。その結果、羊毛繊維に染着する染料は一連の酸化重合反応と繊維に染着した酸化染料の分解反応が関与した挙動であり、この 2 つの反応の寄与により染着量 (K/S) が決定されることがわかった。またその反応寄与率は染浴 pH、過酸化水素濃度および温度等の染色条件によって変動するが、それらの関係について明らかにすることができた。引き続き、第 2 節では第 1 節と同様の反応成分のみから成る染色系で染色条件によって生じる繊維表面でのより詳細な反応について検討するために染色布の“色”を表す反射率から検討を行った。さらに表面色変化に染色条件がどのように影響するかについても $L^*a^*b^*$ 表色系を用いて検討した。なお、非酸化型染料として分子量の小さい酸性染料 (C.I. Acid Orange 7) と予め酸化染料中間体 (プレカーサー、カップラー) 溶液中に結晶化した染料を重合し、析出、乾燥させた酸化重合染料を用いて対比として検討した。その結果、特に酸化染料染色系での pH の低い染色条件において得られた反射率曲線が pH の高い場合と比べ明らかに異なることを見出し、その現象は染着染料の会合や分子内環化の現象では説明できない差異であり、検討した結果、これまで溶液中では検出されなかったプレカーサーの自己酸化重合反応による染着であることが明らかとなった。また、酸化染料中間体配合比率を pH の高い系でプレカーサーの配合比率を大きくした場合、自己酸化重合反応物の染着が増加すること、pH の低い系でカップラーの配合比率を大きくすると、自己酸化重合反応物の染着が抑制されることを見出し、酸化染料中間体濃度や pH が反応に影響することが示唆された。以上、第 1 節および第 2 節の検討より繊維表面境界層での酸化重合反応ではこれまで溶液中で検出されなかったプレカーサーの自己酸化重合反応が生じることを見出し、この反応は酸化反応の進行にともなう境界層溶液の pH 変動に依存するものと考察された。さらに、第 3 節では酸化染料中間体 3 種 (プレカーサー 2 種、カップラー 1 種) を用いた場合の酸化染料染色挙動について反射率および $L^*a^*b^*$ 表色系より検討した。その結果、3 成分系での染色で得られる色度、色調変化は 2 種のカップリング (pAP/5AOC, pPDA/5AOC 2 成分) およびプレカーサーの重合 (pPDA 単独系) で得られる色度、色調域内で、極大色度までは一定方向に a^* 値、 b^* 値が増大し、その後、 a^* 値、 b^* 値が減少するヘアピンカーブを描くように変化し、酸化還元電位の低い pAP とのカップリング反応挙動が優先して現れた。その後、経時とと

もに pPDA とのカップリング反応挙動, 続いて pPDA の自己酸化重合反応挙動が現れる色度, 色調変化および反射率曲線より確認することができた. このような色度変化に対する染色条件の影響を検討した結果, カップラー濃度を一定としプレカーサー比率を変えた場合, pAP 比率の変化は色相角度 (Δh_{ab}) に影響をおよぼし, pPDA 比率の変化は明度にその影響が現れることが明らかになった. また, プレカーサー比率を一定とし, カップラー比率を変化させた場合, Δh_{ab} に影響をおよぼし, 反応系で生じるカップリング反応の種類が染色時間とともに変化することが確認できた.

第 2 章では酸化重合反応の触媒となる重金属を含むジュート繊維を基質に用いて酸化染料染色系で検討を行った. その結果, これまで羊毛繊維での K/S-時間曲線では見られない K/S-時間曲線を描く染色挙動を見出すことができたが, 特に, ジュート繊維を過酸化水素で処理した H_2O_2 前処理ジュート繊維の染色挙動でその挙動を顕著に見ることができた. この挙動について染料中間体濃度や過酸化水素濃度等の染色条件を変化させて検討し, 種々の角度から検討した結果, 繊維表面層で生成した酸化染料が繊維表面で分解していることが原因であることが明らかになり, これまで不明であった繊維表面で重合した酸化染料が分解する現象を見出すことができた. 第 2 章での実験事実から繊維表面重合・染着機構と同時進行して生じる分解反応を含めた新たな酸化重合染着機構 (図 1) を提案した.

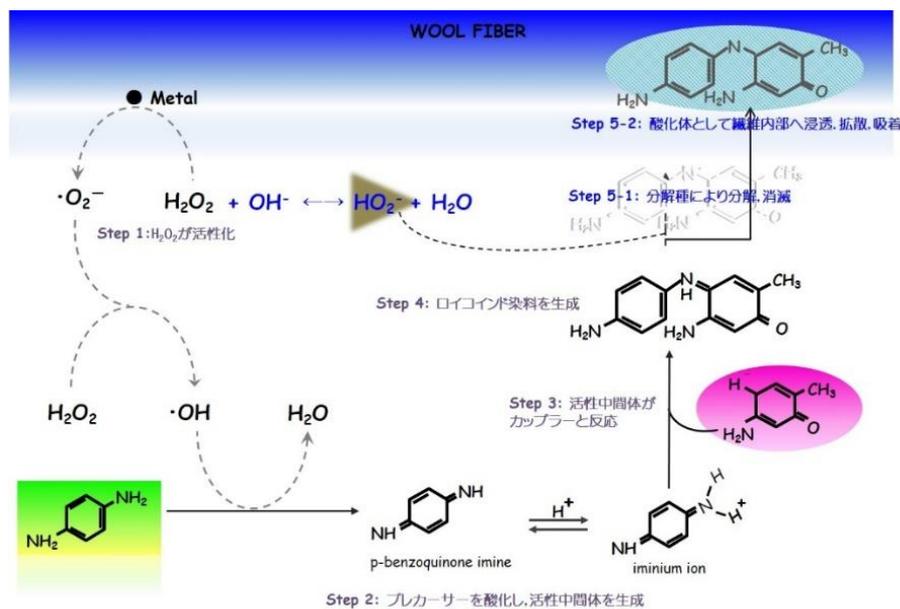


Fig.1 Mechanistic scheme of dye formation in oxidative dyeing system.

このように, 繊維表面ではこれまで言われていた繊維表面重合・染着機構に加えて, 繊維の表面で重合した酸化染料が分解される分解反応が生じている現象を染色速度曲線および染色現象より明らかにすることができた.

以上, 第 1 章および第 2 章の知見を総合すると, 酸化染料染色における染色速度曲線は, 繊維表面

で少なくとも、バルク溶液中で生じる(1) プレカーサーとカップラーとの重合反応、バルク溶液中では生じない(2) プレカーサーの重合反応、それら ((1) および (2)) の反応により生成した(3) 酸化重合染料の分解反応の結果として繊維表面に吸着した酸化染料の繊維内部拡散と染色と同時に繊維内部に浸透した過酸化水素が引き起こす(4) 収着染料の分解反応、による分解消失とが合わさった結果として収着変化量を表したものであるということができた。

第 3 章では第 2 章までで明らかになった繊維表面層で酸化重合と分解反応が並行して進行する酸化重合染着機構に基づき、市販染毛剤の必須成分である EDTA、アスコルビン酸および炭酸塩が一連の酸化重合・分解反応におよぼす影響について明らかにすることを目的として検討を行った。第 1 節では EDTA およびアスコルビン酸の単独成分が染色挙動におよぼす影響について染色条件を変化させて検討し、その結果、各成分が K/S-時間曲線におよぼす影響は添加濃度、 H_2O_2 濃度によって異なることがわかった。まず染料溶液中での染料生成 (浴 pH10.0) において、プレカーサーの種類によって異なり、EDTA は溶液中の金属イオンをキレートすることでヒドロキシラジカル量を抑制する一方、アスコルビン酸は酸化種に対して還元種として作用し、活性酸化種とのプレカーサーおよびアスコルビン酸との競争反応の反応速度定数がプレカーサーの種類によって差異が認められた。得られた染着挙動では EDTA は繊維に吸着し、繊維表面付近の金属イオンと錯塩を形成することで酸化重合反応量を減少させ、染着量を低下させるように作用した。さらに、EDTA 添加濃度が高くなると負に帯電した EDTA が繊維表面に局在化することでパーヒドロキシアニオンの繊維表面濃度が静電反発により低下することから染着量が増大することが示唆された。また、アスコルビン酸は H_2O_2 濃度が低濃度の場合、無添加系と比べて染着量は低下し、この結果はアスコルビン酸が酸化重合反応過程に作用することで酸化重合反応を阻害したが、60mL/L 以上の H_2O_2 系では染着量が無添加系より高くなり、アスコルビン酸とパーヒドロキシアニオンが繊維表面で反発し、パーヒドロキシアニオンによる染料分解反応が抑制されることが示唆された。さらに、アスコルビン酸濃度の高い系ではアスコルビン酸はプロオキシダントとして作用し、生成したヒドロキシラジカルがパーヒドロキシアニオンとの協奏反応により繊維に染着した染料を分解することが考えられた。続いて第 2 節では、EDTA とアスコルビン酸の両成分添加が染色挙動におよぼす影響について第 1 節と同様に検討を行った。EDTA/アスコルビン酸両成分の添加効果の発現は、プレカーサーの反応特性および H_2O_2 濃度に依存したが、少なくとも繊維表面相での染料生成を抑制するように作用し、pPDA/5AOC 染色系ではアスコルビン酸の作用に、pAP/5AOC 染色系では EDTA およびアスコルビン酸の複合作用によるものであることが示唆された。また、第 3 節では炭酸塩の添加効果を明らかにすることを目的とし、基質に羊毛繊維を用い、種々のアンモニウム塩を用いて染色条件を変化させ検討した。その結果、塩添加は無添加系と比べて染着量を増大させ、アンモニウム塩添加により共存する染浴中の炭酸水素イオン、リン酸水素イオンおよび酢酸が H_2O_2 の分解作用を抑制し染着量が増大すると考えられた。以上のように、これまで明らかにされてこなかった EDTA、アスコルビン酸や炭酸塩の添加剤の添加効果および酸化重合・分解反応への寄与について明らかにすることができた。

今後の課題

本研究を通して、染毛剤成分をも含めたモデル溶液中での酸化重合・分解反応機構について明らかにすることができた。本研究で添加剤の必須成分であるアスコルビン酸、EDTA、炭酸塩を取り上げ、それらが染色系中でどのような作用あるいは役割を果たしているか検討したが、染毛剤の添加成分にはその他、界面活性剤や塩基等が配合されている。それらの薬剤が染色挙動におよぼす影響については検討されておらず今後の検討課題として挙げられる。

また、今回用いた染色系は染毛剤成分の水溶液系モデル溶液を用いて主に羊毛繊維の染色性の検討を行った。実際使用において染毛剤基剤はクリームであること、染毛基質は毛髪であることを考慮すると、本研究にて得られた知見がクリーム／毛髪を用いた表面反応に適応できるかについては不明であり、溶液／クリームおよび羊毛／毛髪のそれぞれの差異が表面反応にどのような影響をおよぼすかについては今後の検討課題とされる。

本論文は以下の発表論文をまとめたものである。

<審査付発表論文>

- (1) 上甲恭平, 桑原里実, 吉勝友美, 坂田佳子, 羊毛繊維の酸化染料染色における染色条件の影響, *繊維学会誌*, **63**, 205-211 (2007).
- (2) 桑原里実, 上甲恭平, 反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 表色系からみた羊毛繊維の酸化染料染色挙動, *繊維学会誌*, **67**, 176-184 (2011).
- (3) 桑原里実, 上甲恭平, 酸化染毛システムによるケラチン繊維の染色挙動 - EDTA/アスコルビン酸の作用機構 -, *繊維学会誌*, **69**, 13-18 (2013).
- (4) 桑原里実, 上甲恭平, 酸化染毛システムによるケラチン繊維の染色挙動 - EDTA およびアスコルビン酸の作用機構 -, *繊維学会誌*, **70**, 1-7 (2014).
- (5) 桑原里実, 上甲恭平, 酸化染料中間体 3 成分染色系での羊毛繊維の酸化重合染色挙動, *繊維学会誌*, **70**, 248-253 (2014).
- (6) 桑原里実, 太田早紀, 上甲恭平, 酸化染毛システムによるジュート繊維の染色挙動 - 繊維表面固/液界面での分解反応の寄与 -, *繊維学会誌*, **71**, 323-332 (2015).

<審査なし発表論文>

- (1) 桑原里実, 上甲恭平, pPDA/pAOC 酸化染料染色系でのケラチン繊維への染料生成挙動 - 反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値による検討 -, *毛髪科学*, **106**, 51-55 (2010)
- (2) 桑原里実, 上甲恭平, pAP/pPDA/pAOC/H₂O₂ 染色系によるケラチン繊維の染色挙動 - $L^*a^*b^*$ 表色系による検討 -, *毛髪科学*, **108**, 41-45 (2011)
- (3) 桑原里実, 上甲恭平, 羊毛繊維の酸化染料染色における EDTA およびアスコルビン酸の作用, *毛髪科学*, **110**, 32-37 (2012)
- (4) 上甲恭平, 桑原里実, 酸化染料バンドロスキーベースの染色特性, *繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告*, **63**, 34-37 (2012)
- (5) 桑原里実, 上甲恭平, 羊毛繊維の酸化染料染色におけるアンモニウム塩効果, *毛髪科学*, **112**, 39-44 (2013)
- (6) 桑原里実, 上甲恭平, 羊毛繊維の酸化染料染色におけるアンモニウム塩の影響, *繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告*, **64**, 37-40 (2013)
- (7) 上甲恭平, 桑原里実, ジュート繊維の酸化染料による簡易染色, *覚賞会繊維染色研究所論文集葆光*, **25**, 39-48 (2014)
- (8) 桑原里実, 上甲恭平, 酸化染料染色における繊維表面溶液層での染料分解反応の寄与, *毛髪科学*, **116**, 17-23 (2015)
- (9) 桑原里実, 太田早紀, 上甲恭平, 酸化染毛システムによるジュート繊維の染色挙動 - 繊維表面固/液界面での分解反応の寄与 -, *繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告*, **66**, 44-47 (2015)

謝 辞

本論文は京都女子大学家政学部および椋山女学園大学大学院 生活科学研究科博士後期課程ならびに椋山女学園大学生生活科学部に在学および在職中において行った研究成果をまとめたものです。本研究分野に導き、研究遂行および学位論文をまとめるにあたり終始有益なご指導とご助言を頂きました椋山女学園大学生生活科学部 上甲恭平教授に心から謝意と敬意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました信州大学 濱田州博学長、椋山女学園大学生生活科学部 富田明美教授、同 内藤通孝教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究において実験に携わりご協力頂きました京都女子大学家政学部上甲研究室および坂田研究室、椋山女学園大学生生活科学部上甲研究室の学生の皆様方に厚く感謝致します。