

博士論文

ケラチン繊維に対する酸化染料染着機構に関する研究

2016 年

伊豆田 友美

ケラチン繊維に対する酸化染料染着機構に関する研究

2016 年

伊豆田 友美

目次

第 1 章 序論	1
1. 染毛剤としての酸化染料について	2
2. 溶液中での酸化染料の酸化重合反応	9
3. 羊毛繊維に対する染料の浸透挙動	23
4. ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構	26
5. 本研究の概要	29
第 2 章 酸化重合反応：繊維内部重合説および繊維表面重合説	33
第 1 節 羊毛繊維中に収着した酸化染料中間体の反応	35
1. 緒言	35
2. 実験	35
3. 結果	36
4. 考察	39
5. 結論	41
第 2 節 羊毛繊維の酸化染料染色における細胞膜複合体の役割	42
1. 緒言	42
2. 実験	42
3. 結果と考察	43
4. 結論	52
第 3 節 羊毛繊維の酸化染料染色における酸化重合化合物の浸透メカニズム	54
1. 緒言	54
2. 実験	54
3. 結果と考察	55
4. 結論	61
第 2 章のまとめ	62
第 3 章 繊維表面酸化重合反応の反応因子とその機構	65
第 1 節 羊毛繊維の酸化染料染色における含有微量金属の役割	67
1. 緒言	67
2. 実験	67
3. 結果	68
4. 考察	77
5. 結論	79
第 2 節 羊毛繊維の酸化染料染色におけるジスルフィド結合の役割	81
1. 緒言	81
2. 実験	81
3. 結果	83
4. 考察	88

5. 結論	93
第3章のまとめ	94
第4章 酸化染料染色羊毛布の変退色挙動におよぼす染色条件の影響	96
1. 緒言	98
2. 実験	98
3. 結果と考察	99
4. 結論	107
第4章のまとめ	109
第5章 結論	111
(業績一覧)	115
謝辞	118

第 1 章

序 論

第1章

序論

毛髪に対する染色の歴史はとても古く、古代ローマ時代には植物抽出物により髪を染めていたことが知られている[1]。昔の染毛の目的は、魔除け、豊作祈願、老いを隠すために白髪を隠すことであつたといわれている[2]。しかし、長い年月を経て、その目的や意識は少しずつ変化してきたのである。J.F.Corbett[1]は、アメリカで染毛製品の販売額が1959年の5億ドルから1967年に10億ドルに増加したことを受け、この背景には消費者の染毛に対する意識が白髪を染めることから流行の一部として髪を染めることに変化したことが原因であると述べている。日本でも1986～1990年までの染毛製品出荷額は年間500億円前後であったが、その後の10年間で倍の1000億円に成長を遂げ、現在も1000億円前後を維持している[3]。この額は、毛髪関連品目の中でリンスやトリートメントを上回り、2001年および2002年には毛髪関連品目の出荷額第1位のシャンプーを超えるに至ったが、現在はシャンプーに次ぎ、毛髪関連品の中で大きな市場を占めている。この背景には、高齢社会に伴う白髪染め人口の増加に加えて若者を対象としたおしゃれ染めの定着が考えられる。1990年までは髪の色を変えるのは一部の人であり、茶系の髪色は不良のように社会的に捉えられていたが、1994年～1995年の茶髪の流行から染毛はおしゃれの一部として捉えられるように変化した[4]。つまり、髪に対する美意識が変化したことにより多くの消費者から受け入れられるようになったといえるだろう。また、染毛剤の商品も変化し続けているのである。染毛剤は以前に比べ、手軽にかつ短時間で行えるように進化した[5]。それに加えて、染毛料の種類増加により好みの色合いに染毛することが可能となり、髪に対する傷みの軽減などの品質の改良が日々なされているのである。そのようなことから、染毛はおしゃれ感覚で手軽に行えるより身近なものになり、生活習慣として多くの人々から取り入れられている。

1. 染毛剤としての酸化染料について

アメリカではヘアカラーリング剤は使用する染料の種類や染色効果の持続性に依りて一時的染毛料(Temporary color)、半永久染毛料(Semi-permanent)および永久染毛剤(Permanent)に分類されていた[6]。そして、現在ではそれらの3種類に半永久染毛剤(Demi-permanent)を加えた4つに分類される[7]。しかし、日本でのヘアカラーリング剤の分類はこれらと少し異なるようである。日本でのヘアカラーリング剤の分類を表1に示した。まず、ヘアカラーリング剤は日本の薬事法により医学部外品(染毛剤)と化粧品(染毛料)に大別されている。医薬部外品分類の染毛剤は毛髪中に染料を化学的変化により定着させる染色メカニズムをもち、一方で化粧品分類の染毛料は毛髪に色素を物理的に定着させるとされている[8]。染毛剤には永久染毛剤および脱色剤・脱染剤があり、さらに永久染毛剤には酸化染毛剤および非酸化染毛剤に分類される。酸化染毛剤は、脱色と染色を同時に行うため、本来の髪色よりも明るく、あるいは暗く変化させることができる。また、酸化染毛剤はシャンプーに強く、染色持続性は2～3ヵ月とされている。一方、染毛料には、一時的染毛料および半永久染毛料がある。染毛料は色素を髪に浸透または付着させるため、本来の髪色以上に明るくできない。そして、半永久染毛料はシャンプーの抵抗力は低く、約1ヵ月程度持続するといわれている。また、一時的染毛料の持続性は一度の

表1 日本でのヘアカラーリング剤の分類

ヘアカラーリング剤					
医薬部外品 (染毛剤)			化粧品 (染毛料)		
永久染毛剤		脱色剤・脱染剤		半永久染毛料	一時的染毛料
酸化染毛剤	非酸化染毛剤	脱色剤	脱染剤		
<ul style="list-style-type: none"> ・ヘアダイ ・白髪染め ・お洒落染め 	<ul style="list-style-type: none"> ・お歯黒式白髪染め 	<ul style="list-style-type: none"> ・ヘアブリーチ ・ヘアライトナー 	<ul style="list-style-type: none"> ・デカライトナー 	<ul style="list-style-type: none"> ・ヘアマニキュア ・カラーリンス 	<ul style="list-style-type: none"> ・ヘアカールスプレー ・カールスティック

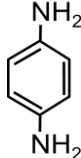
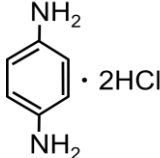
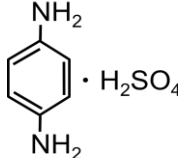
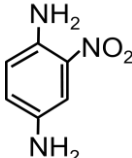
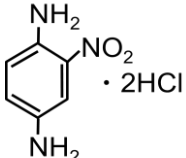
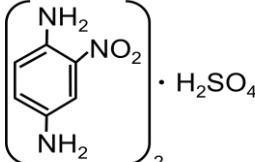
シャンプーで色素が落ちる。それら中で国際的に最も使用されているのが、永久染毛剤に分類されている酸化染毛剤である[8,9]。例えば、2014年、アメリカにおけるヘアカラーリング剤の商品別販売市場占有率は上位8位までの商品がすべて酸化染毛剤であり、その割合は約60%を占めており、半永久染毛料は約5.4%、半永久染毛剤は約3%を占めている[10]。また、2014年のイギリスにおけるヘアカラー製品のカテゴリー別の販売額は、永久染毛剤つまり酸化染毛剤が26600万ポンド、半永久染毛料は710万ポンド、一時的染毛料は300万ポンドであった[11]。これらのことから、酸化染毛剤はヘアカラー製品の中で最も大きな市場を占めていることがわかる。

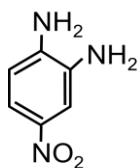
酸化染毛剤には主に酸化染料が配合されている。酸化染料とは、自身の酸化により発色物質を生成する染料中間体(プレカーサー)と自身では発色しないが染料中間体との組み合わせにより酸化され様々な色調を出す調色剤(カップラー)とに分けられる[9]。プレカーサーはベンゼンの水素原子のひとつをアミノ基で置換した構造を持つアニリン誘導体であり、ベンゼン環に2つのアミノ基(-NH₂)を*o*-位、*p*-位で有する構造を持つフェニレンジアミン類またはベンゼン環に1つのアミノ基と1つのヒドロキシル基(-OH)を*o*-位、*p*-位で有する構造を持つアミノフェノール類がある[12]。他にベンゼン誘導体、2種類以上の元素により構成される環状に結合した化合物である複素環化合物がある[9]。カップラーは電子密度の高い芳香族化合物であり、ベンゼン環に2つのヒドロキシル基(-OH)を*m*-位で有する構造を持つ置換レゾルシン類または置換*m*-位フェニレンジアミン類があり、無色である[12]。これらの酸化染料のうち分子中に2個以上のアミノ基を有するものは不安定で空気中で酸化されるため、通常、酸付加塩の形にして使用されている。酸化染料の歴史は合成染料の発見および開発により染毛技術が著しい変化を遂げた時代に遡る。それまでは植物の抽出物により髪が染毛されていたが、1863年にドイツのA.W.Hofmanにより酸化染料のプレカーサーに分類されているパラフェニレンジアミン(pPDA)[1]が合成され、最近まで世界的に使用されていた(使用が限定されるようになってきている)。そして、1884年にフランスのMonnetにより毛髪染料に対するpPDA[1]の応用の開発について特許が取得された。これが、過酸化水素の組み合わせによる染毛法であり、現在の酸化染毛の原型にあた

る。一方、日本では 1905 年(明治 38 年)に初めて酸化染料による染毛剤の発売がされたが、その染毛剤は空気により pPDA[I]を酸化させて染毛していた。その後、1912 年(大正元年)に pPDA[I]を過酸化水素により酸化させる現在の方法に至った[5]。

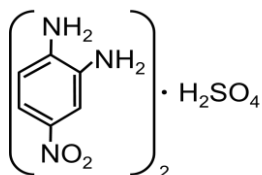
現在、使用されている酸化染毛剤は酸化染料前駆体(酸化染料物質が生成する前段階の物質)を含む第 1 剤と酸化剤を含む第 2 剤で構成されている。第 1 剤には基本的に酸化染料およびアルカリ剤が配合されている。日本で使用が許可されている染料は、染毛剤製造販売承認基準により定められており、現在 46 種の酸化染料が収載されている。それに加えて色調調整剤として 8 種の直接染料が収載されている[13]。これらの様々な組み合わせにより様々な色調が得られる[14]。これらの染毛剤製造販売承認基準に収載されている染料の構造を構造別に分類して表 2 に示す。そして、それらの染料に加えてアンモニアなどのアルカリ剤が配合される。アルカリ剤は脱色作用を発揮させ、毛髪後の明るさや鮮やかさを得る重要な役割を持つ[8]。その他、色合いの変化や製品としての機能および使用感等を向上させる目的でさまざまな添加剤が配合される。本研究で使用したアスコルビン酸は酸化防止剤として酸化染料の酸化防止の役割を果たし、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)はキレート剤として微量金属の酸化促進防止の役割を果たす。そして、それらに加えて水やアルコールといった溶剤が第 1 剤に配合されている。第 2 剤には過酸化水素などの酸化剤が配合されている[8]。本研究で使用した酸化染料の成分を表 3 に示す。

表 2 酸化染毛剤に使用される染料の構造

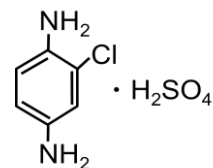
プレカーサー		
フェニレンジアミン誘導体		
		
<i>p</i> -Phenylenediamine (pPDA)[I]	<i>p</i> -Phenylenediamine Hydrochloride[II]	<i>p</i> -Phenylenediamine Sulfate[III]
		
Nitro- <i>p</i> -phenylenediamine [IV]	Nitro- <i>p</i> -phenylenediamine Hydrochloride[V]	Nitro- <i>p</i> -phenylenediamine Sulfate[VI]



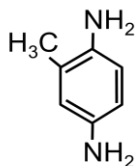
p-Nitro-*o*-phenylene
-diamine [VII]



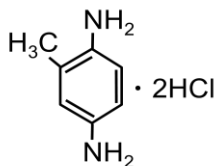
p-Nitro-*o*-phenylene
-diamine Sulfate [VIII]



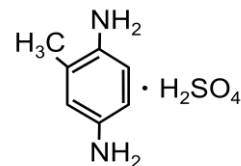
o-Chloro-*p*-phenylene
-diamine Sulfate [IX]



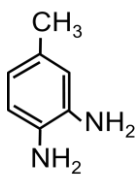
Toluene-2,5-diamine
(pTD) [X]



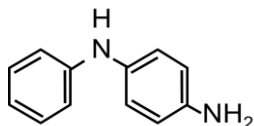
Toluene-2,5-diamine
Hydrochloride (pAT) [X I]



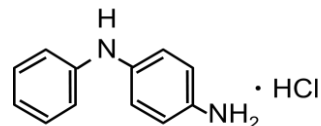
Toluene-2,5-diamine
Sulfate [X II]



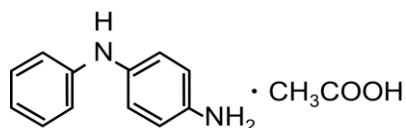
Toluene-3,4-diamine
[X III]



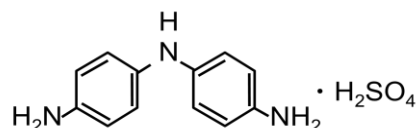
N-Phenyl-*p*-phenylene
-diamine [X IV]



N-Phenyl-*p*-phenylene
-diamine Hydrochloride
[X V]

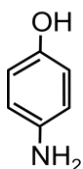


N-Phenyl-*p*-phenylene
-diamine Acetate [X VI]

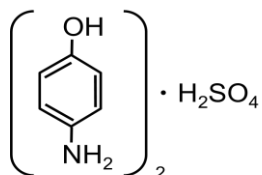


4,4'-Diaminodiphenylamino
Sulfate [X VII]

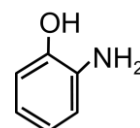
フェノール誘導体



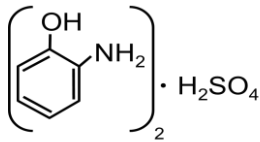
p-Aminophenol (pAP)
[X VIII]



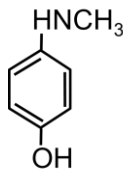
p-Aminophenol Sulfate
[X IX]



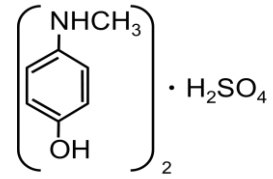
o-Aminophenol
[X X]



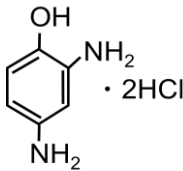
o-Aminophenol Sulfate
[X X I]



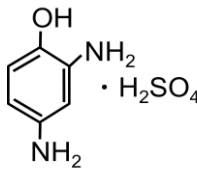
p-Methylaminophenol
[X X II]



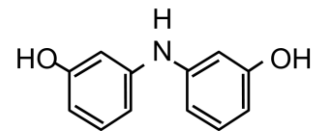
p-Methylaminophenol
Sulfate [X X III]



2,4-Diaminophenol
Dihydrochloride [X X IV]

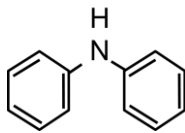


2,4-Diaminophenol
Sulfate [X X V]



3,3'-Iminodiphenol
[X X VI]

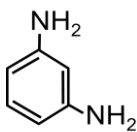
ジフェニルアミン



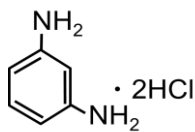
Diphenylamine [X X VII]

カップラー

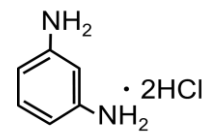
フェニレンジアミン誘導体



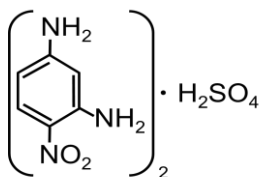
m-Phenylenediamine
[X X VIII]



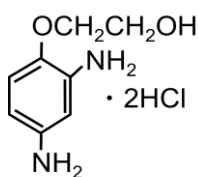
m-Phenylenediamine
Hydrochloride [X X IX]



m-Phenylenediamine
Sulfate [X X X]

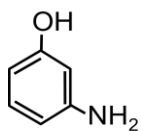


p-Nitro-*m*-phenylenediamine
Sulfate [X X X I]



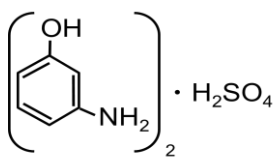
2,4-Diaminophenoxyethanol
Hydrochloride [X X X II]

アミノフェノール誘導体



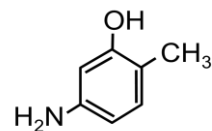
m-Aminophenol

[X X X III]



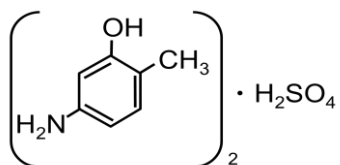
m-Aminophenol Sulfate

[X X X IV]



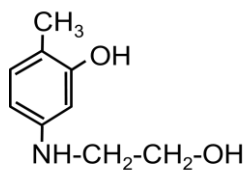
5-Amino- σ -cresol

(pAOC)[X X X V]



5-Amino- σ -cresol

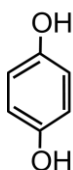
Sulfate[X X X VI]



5-(2-Hydroxyethylamino)-

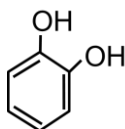
2-methylphenol[X X X VII]

その他のフェノール誘導体



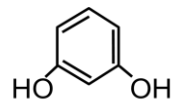
Hydroquinone

[X X X VIII]



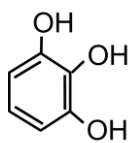
Catechol

[X X X IX]



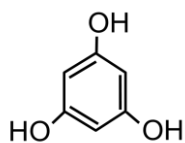
Resorcinol(RC)

[X L]



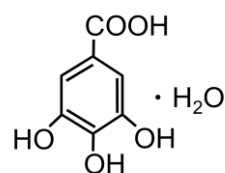
Pyrogallol

[X L I]

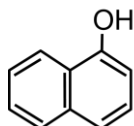


Phloroglucin

[X L II]

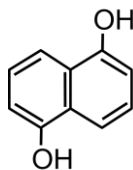


Gallic Acide[X L III]



α -Naphthol

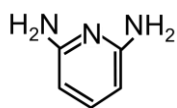
(NAP)[X L IV]



1,5-Dihydroxynaphthalene

[X L V]

ピリジン誘導体

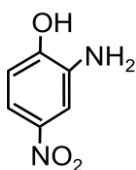


2,6-Diaminopyridine

[X L VI]

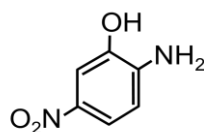
色調調整剤

ニトロ染料



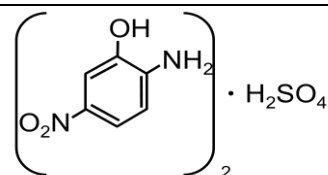
2-Amino-4-nitrophenol

[X L VII]

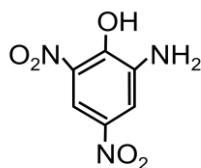


2-Amino-5-nitrophenol

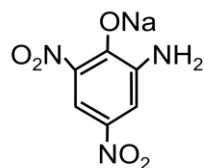
[X L VIII]



2-Amino-5-nitrophenol
Sulfate [X L IX]

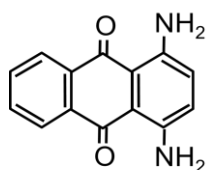


Picramic Acid [L]

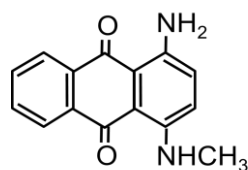


Sodium Picramate [L I]

アントラキノン染料

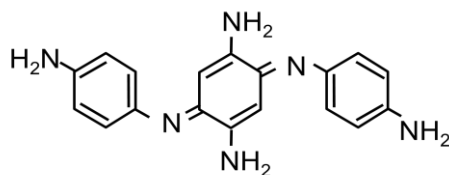


1,4-Diaminoanthraquinone [L II]



1-Amino-4-methylaminoanthraquinone [L III]

キノンジイミン



N,N' Bis(4-aminophenyl)-2,5-diamino-1,4-quinonediimine [L IV]

表 3 酸化染料染色溶液の成分

	第 1 剤	第 2 剤
主成分	プレカーサー パラフェニレンジアミン(pPDA)[I] パラアミノフェノール(pAP)[X VIII] 塩酸トルエン-2,5-ジアミン(pAT)[X I] カップラー 5-アミノオルトクレゾール(pAOC)[III X V] レゾルシン(RC)[IV X]	酸化剤 過酸化水素
助剤	アルカリ剤 アンモニア	/
添加剤	酸化防止剤 L-アスコルビン酸 キレート剤 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)	
溶剤	水 アルコール	水

染毛方法は、使用直前に第 1 剤と第 2 剤を混合し、毛髪に塗布する。塗布された混合染毛溶液は、配合されている過酸化水素の働きにより毛髪中のメラニン色素を酸化分解させ、毛髪を明るくするとともに染料中間体(プレカーサーとカップラー)の酸化重合反応を促進するように働く。つまり、脱色と染色を同時に起こし、髪色を変化させる。

2. 溶液中での酸化染料の酸化重合反応機構

2.1 酸化染料の反応活性中間体について

1904 年に R.Willstatter および E.Erdman が pPDA[I]および pAP[X VIII]とアミンおよびフェノールとの酸化カップリング反応においてパラベンゾキノンジイミン(BQDI)[L V]およびパラベンゾキノンモノイミン(BQMI)[L VI]が中間体として作用していることを示した[15]。J.F.Corbett は酸化染色工程において起こり得る反応のより詳しい知見を得るために、pPDA/ヘキサノ鉄(III)酸カリウムおよび pAP/ヘキサノ鉄(III)酸カリウムの酸化還元系における pH の影響を検討した結果、pPDA[I]および pAP[X VIII]は図 1 のように反応すると報告している[15]。

pPDA[I]および pAP[X VIII]は高 pH(pH7 以上)では右側にシフトし、不安定な BQDI[L V]および BQMI[L VI]になる。一方、低 pH(pH4 未満)では酸化反応が認められず、左側のアミン体(pPDA およ

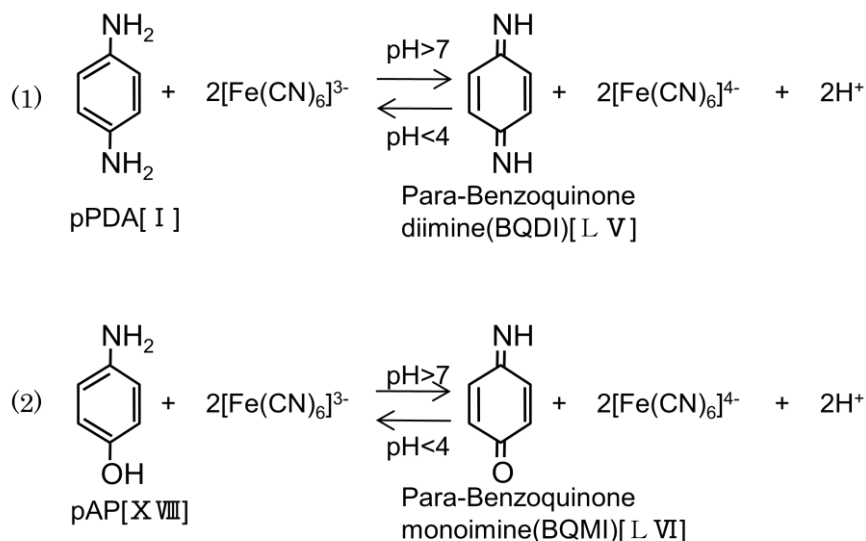


Fig1 The reaction mechanisms of Imine formation from (1)pPDA, (2)pAP

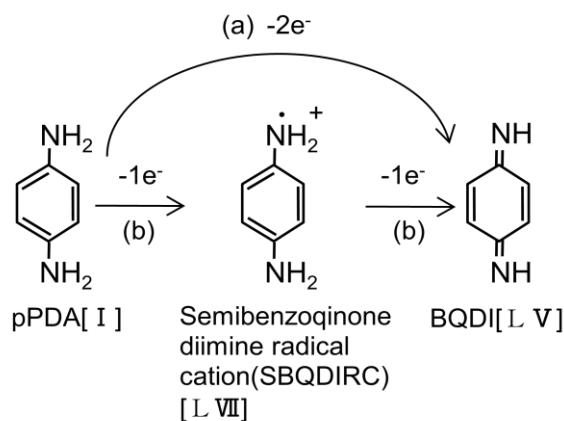


Fig.2 BQDI formation from pPDA

(a) via a two electron transfer, (b) via two one-electron steps

び pAP)のままで存在する. また, 中性 pH ではアミン体とイミン体(炭素-窒素二重結合を持つ化合物)のこ, つまり BQDI および BQMI)の両方が多量に存在しているとした. そのため, 中性 pH 領域では発色物の形成と共にカップリング反応を生じると考察した. ただし, pPDA [I]/フェキシアノ鉄(III)酸カリウム系において pH8 未満でパラベンゾセミキノンジイミンラジカルカチオン(SBQDIRC)[L VII] が著しく発生することにより複雑な反応になっていると考察した. つまり, 実際の酸化染毛では高 pH に調整されているためにイミン体が優勢となる状態である. したがって, イミン体は酸化染毛において重要な中間体であると考えられている.

pPDA [I]が BQDI [L V]になる経路は 2 つ存在すると考えられている[16]. それらは, (a)pPDA [I]が直接的に 2 つの電子移動を経て BQDI [L V]になる経路, (b)pPDA [I]から SBQDIRC [L VII]になり, さらに BQDI [L VII]になるという 2 回の 1 電子移動を経由する経路である(図 2). 水溶液中では電子化

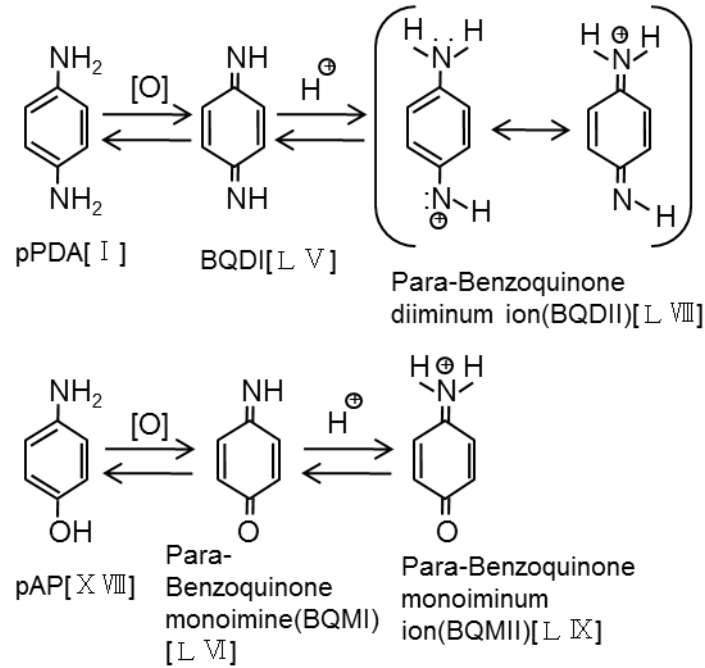


Fig.3 The scheme of the formation of iminium ions

学(物質間の電子の授受とそれに付随する諸現象のこと)的な酸化の条件下では主に(a)を経由するとされている。

さらに, J.F.Corbett によると, pH8~pH10 で pPDA [I]を用いた酸化染料染色における反応種はジイミニウムイオン(BQDII)[L VIII]であると提案している[15]. また, pAP[X VIII]を用いた酸化染料染色における反応種はキノンイミニウムイオン(BQMII)[L IX]であると提案している[17]. 図 3 に示したように, BQDII[L VIII]および BQMII[L IX]は BQDI[L V]および BQMI[L VI]がプロトン化された構造をし, これらの反応種が求電子剤(異なる化学種の間で電子の授受を伴いながら化学結合を生成する反応において, 電子を受け取る側, 奪う側の化学種)となり, カップラーを攻撃し結合すると考えられている。

2.2 pPDA [I]の酸化染料重合反応の生成物および反応機構

2.2.1 pPDA [I]単独

最近まで世界的に使用されてきた pPDA [I]の酸化から様々な酸化生成物の発見がされている. M.Dolinsky[18]は, 弱アルカリ溶液中の pPDA [I]の酸化から得られた酸化生成物を元素分析, 薄層クロマトグラフ, 溶解点, 紫外・可視吸収スペクトルおよび赤外線スペクトル分析した結果, pPDA の酸化により 5 つの酸化生成物を見出している. 全ての酸化生成物を特定することはできなかったが, pPDA [I]の酸化からパラニトロアニリン[L X], 4,4'-ジアミノ-アゾベンゼン(DAB)[L X I], 2-(4'-アミノアニリノ)-5-ヒドロキシ-1,4-キノンアジン[L X II], Bandrowski 塩基(BB)[L X III]の生成を確認した. パラニトロアニリン[L X]を生成する反応機構について詳しく述べられている文献は見当たらないが, DAB[L X I], 2-(4'-アミノアニリノ)-5-ヒドロキシ-1,4-キノンアジン[L X II]の反応経路については, A.Meyer ら[16]が報告している. さらに, 溶液中での BB[L X III]の生成反応機構については

J.F. Corbett が詳しく報告している[19]. それら報告によると, pPDA [I]および pPDA [I]の酸化とプロトン化により生じた BQDII [L VIII]が反応し, 2-(1',4'-ベンゾキノンジイミン)4-アミノアニリン [L XIV]が生成される. その生成された 2-(1',4'-ベンゾキノンジイミン)4-アミノアニリン [L XIV]がさらに BQDII [L VIII]と反応し, 2,4,5-トリアミノジフェニルアミン [L XV]を生成する. さらに 2,4,5-トリア

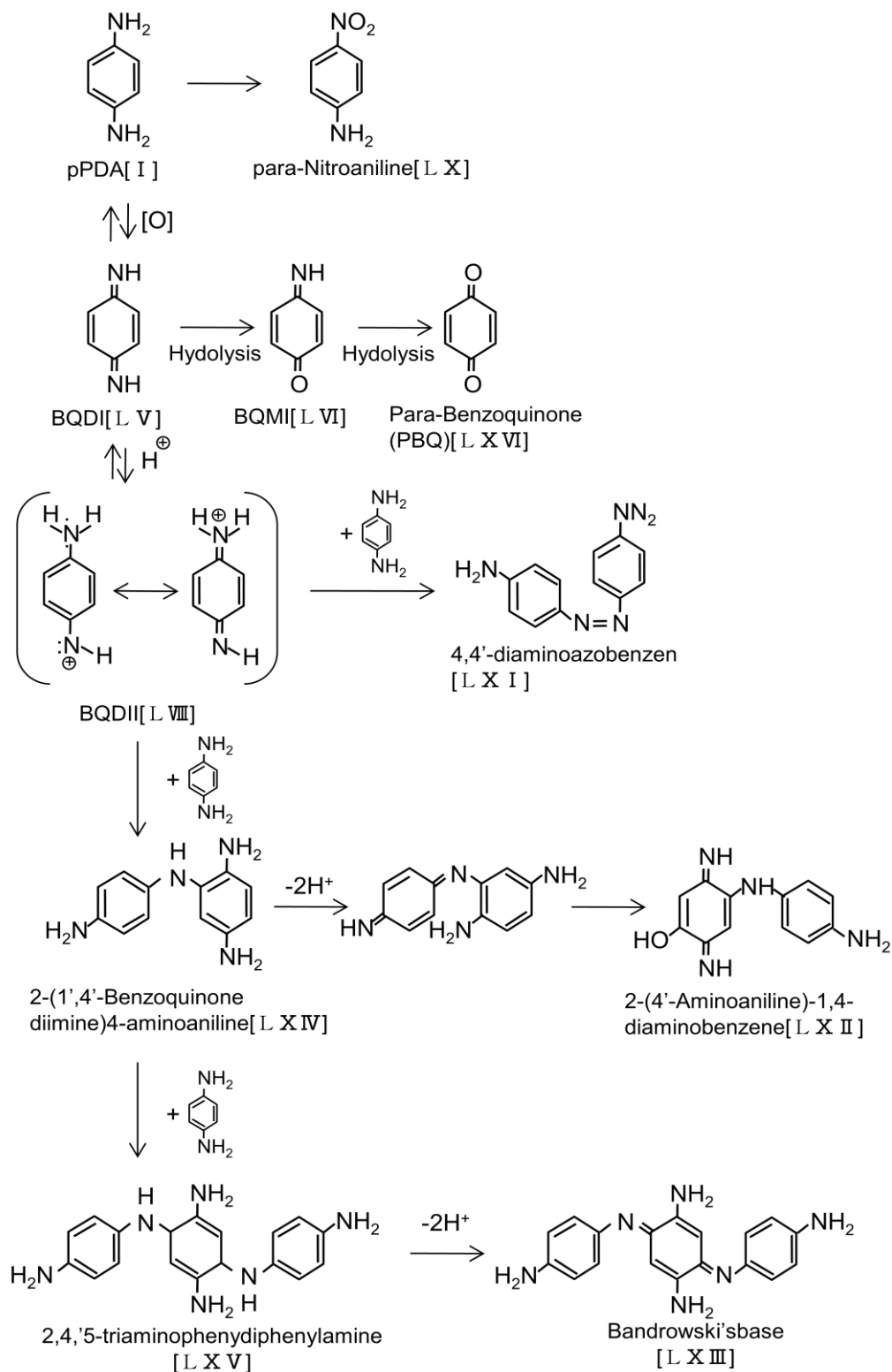


Fig.4 The scheme for oxidation products of pPDA

ミノジフェニルアミン[L X V]は BQDII[L VIII]に攻撃され、BB[L X III]が生成されるとしている。また、pPDA[I]から生じた BQDI[L V]は pH11.2 で加水分解により BQMI[L VI]を発生させ、さらなる加水分解によりパラベンゾキノン(PBQ)[L X VI]を発生させるとした[20]。これらをまとめた pPDA[I]の酸化による反応スチームを図 4 に示す。このように pPDA[I]の酸化により様々な酸化生成物が発見されているが、約 pH6.4 の時に BB[L X III]の形成が最大値を示すように、それらの割合は pH に依存すると考えられている[15]。また、F.Brody[21]は pPDA[I]単独で酸化されたときにのみ BB[L X III]が生成され、pAP[X VIII]、RC[X L]あるいはピロガロール[X L I]と同濃度で共酸化される場合(pH9.5)には形成されないと報告している。

2.2.2 pPDA[I]とメタ二環体ベンゼン誘導体の反応機構および反応物

2.2.2.1 pPDA[I]と RC[X L]

RC[X L]は酸化染料のカップラーとして最も広く使用されている。pPDA[I]と RC[X L]の混合物

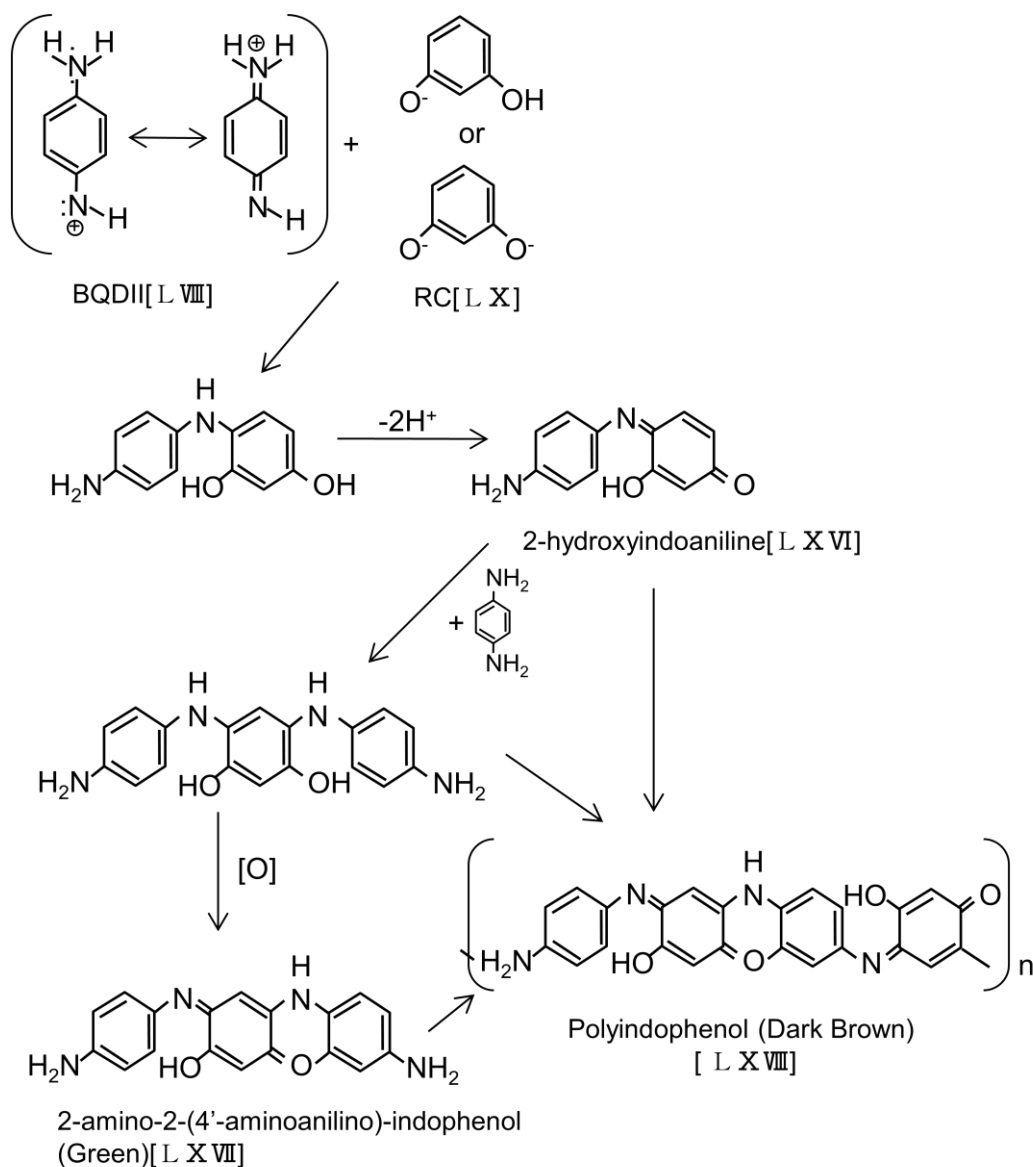


Fig.5 The mechanism of reaction of p-benzoquinone diimine with resorcinol
(suggested by J.F. Corbett)

の酸化から溶液中の反応物としてマゼンタ色の 2-ヒドロキシインドアニリン[L X VI], 緑色色素 2-アミノ-2-(4'-アミノアニリノ)-インドフェノール[L X VII]や茶色色素[L X VIII]を生成するとされている[22]. さらに, Corbett[22]は pPDA[I]および RC[X L]の主な反応機構を図 5 のように提案している. この反応機構は, まず, 反応活性中間体である BQDII[L VII]がカップラーである RC[X L]のフェノール基(-OH)のパラ位を攻撃反応し, さらなる酸化により 2-ヒドロキシインドアニリン[L X VI]を生成する. さらに, 2-ヒドロキシアニリン[L X VI]は pPDA[I]と反応し, 三環体緑色色素[L X VII]を生成すると考えられている. さらなる酸化により茶色色素[L X VIII]を生成するが, 茶色色素[L X VIII]を生成する経路は図 5 に示すように複数あるとされている. Mukund J. Shah ら[23]は pPDA[I]と RC[X L]の共酸化の主な生成物要素について検討し, 紫外線・可視スペクトル, 赤外線スペクトル, 質量分析および核磁気共鳴光学分析より, 緑色染料[VI X VIII]が水溶液中だけでなく髪内部でも主な生成物として生成されると報告している.

2.2.2.2 pPDA[I]とメタフェニレンジアミン類[X X VIII]~[X X X II]

pPDA[I]およびメタフェニレンジアミン類[X X VIII]~[X X X II]の混合液の酸化により 2-アミノインダミン[L X IX]を生成することが知られている[24]. その構造および溶液中での反応機構を図 6 に示す. 溶液中での反応機構は反応活性中間体である BQDII[L VII]がカップラーであるメタフェニレンジアミン[X X VIII]~[X X X II]を攻撃反応し, トリアミノジフェニルアミン[L X X]を生じ, さらに酸化され, 2-アミノインダミン[L X IX]を生成する[22].

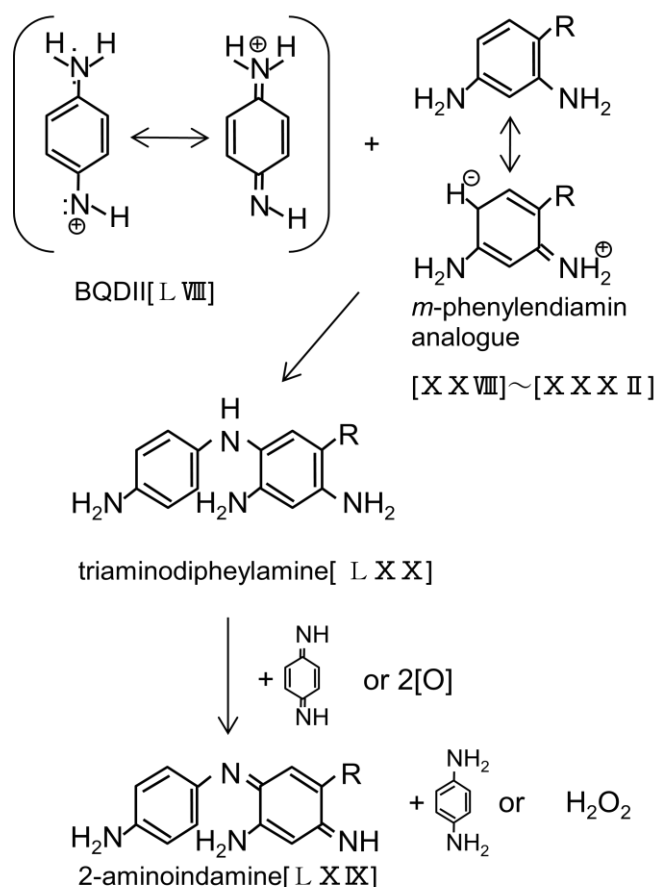


Fig.6 Mechanism of reaction of p-benzoquinone diimine with m-diamine couplers (suggested J.F.Corbett)

2.2.2.3 pPDA [I] とメタアミノフェノール類 [X X X III] ~ [X X X VII]

pPDA [I] とメタアミノフェノール類 [X X X III] ~ [X X X VII] を等量酸化させると 2-アミノフェノール [L X X I] を生成させ、溶液中の反応機構は図 7 のように示されている [22]. まず、反応活性中間体である BQDII [L VII] がカップラーである中性メタアミノフェノール類あるいはイオン化されたメタアミノフェノール類を求電子攻撃し、反応することによりロイコアミノインドアニリン [L X X II] が生成し、さらに進んだ電子移動あるいは酸化により 2-アミノフェノール [L X X I] を生成するとされている.

2.3 pAP [X VIII] の酸化染料重合反応の生成物および反応機構

2.3.1 pAP [X VIII] 単独

pH7 以上で pAP [X VIII] を酸化させたとき、BQMI [L VI] を生成する. 他の反応物がない場合はゆっくりと加水分解が起こり、BQMI [L VI] は PBQ [L X VI] となる [20]. しかし、pAP [X VIII] が存在する場合、BQMI [L VI] がプロトン化され BQMII [L IV] は pAP [X VIII] と反応し、さらに pAP [X VIII] と反応し、酸化されることで三環体化合物 [L X X III] を生成するとされている [17]. その反応種である BQMI [L VI] は高 pH あるいは低 pH (pH < 7.5) の時に共酸として反応するとされており、pPDA [I] と明らかに異なる点は、BQDI [L V] は中性ではほとんど未反応であるのに対して BQMI [L VI] は中性でも反応するところ

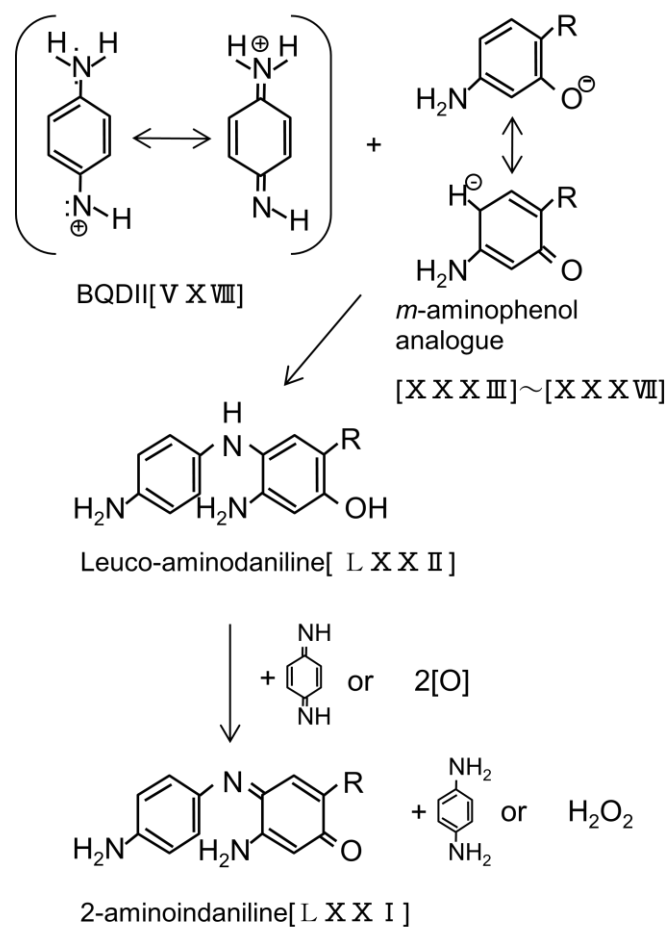


Fig.7 Mechanism of reaction of p-benzoquinone diimine with m-aminophenol analogue couplers (suggested by J.F.Corbett)

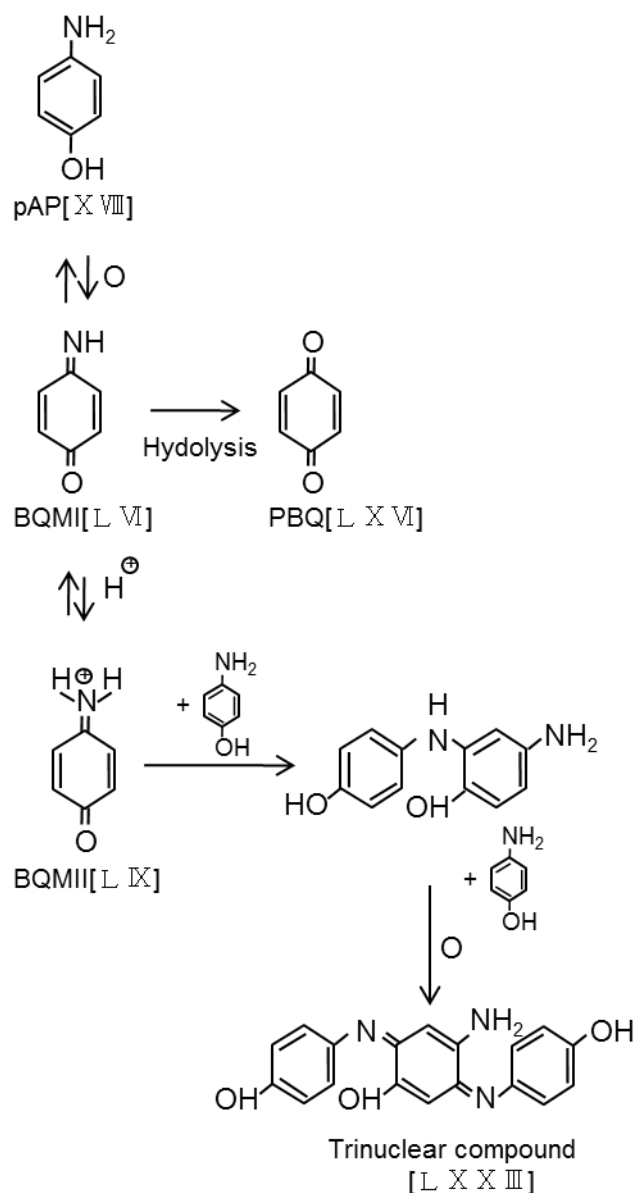


Fig.8 Oxidation of p-aminophenol (suggested by J.F.Corbett)

ろである。この中性 BQMI[LVI]の反応性はパラ位置におけるキノノイド(R-(C=O)-R'の構造を持つ環状の有機化合物のようなもの)により電子移動することでおそらくイミノ基(-C=NH)上の部分的な正荷電を生じさせるためであるとされている。この酸化重合反応を図8に示す。

2.3.2 pAP[XVIII]とメタ二環体ベンゼン誘導体の反応機構および反応物

2.3.2.1 pAP[XVIII]と RC[XL]

高 pH で pAP[XVIII]および RC[XL]を酸化させると、青色の 2-ヒドロキシインドフェノール[LXXXIV]を生成させ、その反応機構は図9のように示されている[17]。

2.3.2.2 pAP[XVIII]とメタフェニレンジアミン類[XXVIII]~[XXXII]

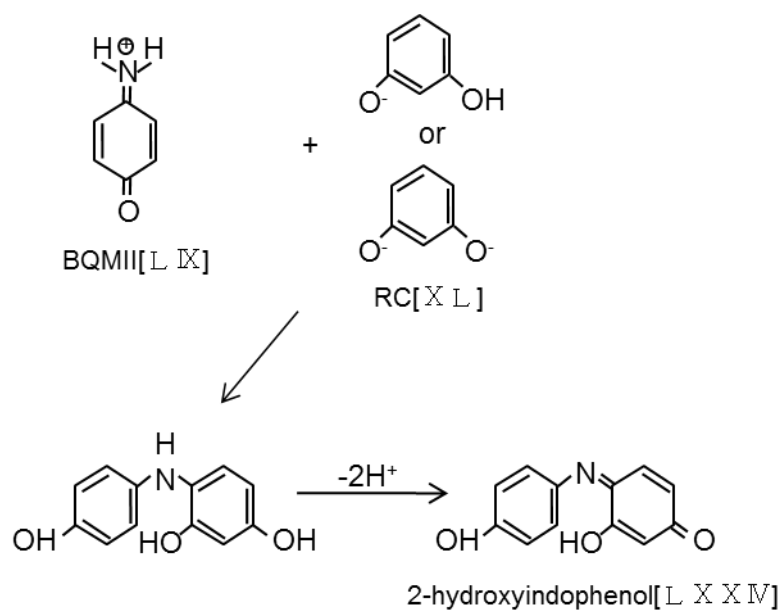


Fig.9 The mechanism of reaction of p-benzoquinone monoimine with resorcinol (suggested by J.F.Corbett)

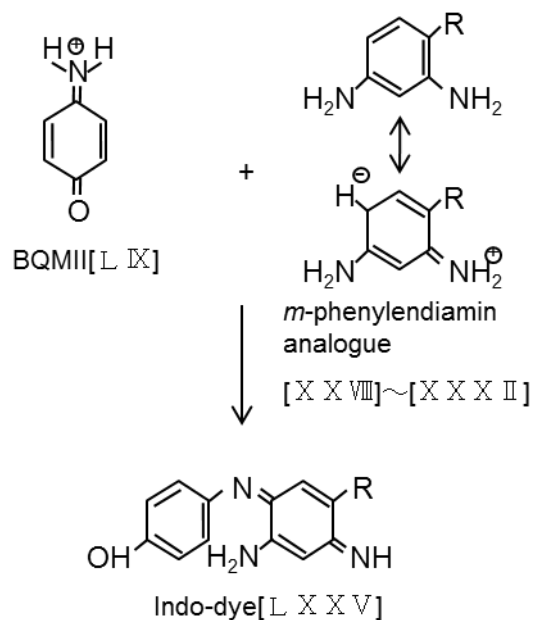


Fig.10 The mechanism of reaction of p-benzoquinone monoimine with m-phenylenediamine analogue

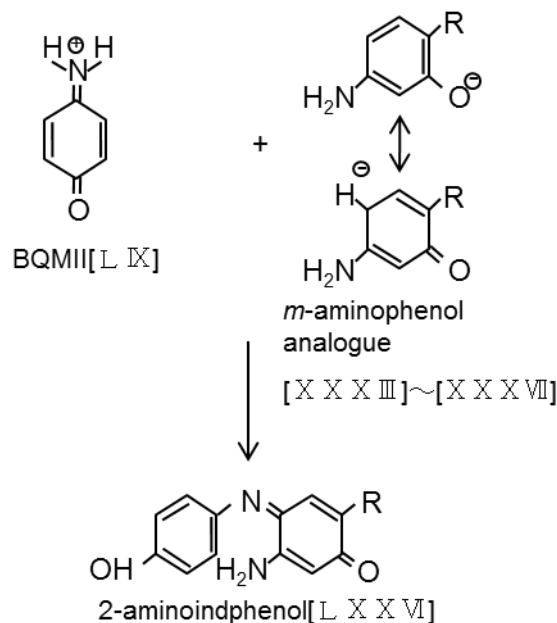


Fig.11 The mechanism of reaction of p-benzoquinone monoimine with m-aminophenol analogue (suggested by J.F.Corbett)

pAP[XVIII]およびメタフェニレンジアミン類[XXXVIII]~[XXXII]の混合液の酸化により図10のようなインド染料になると考えられている[17].

2.3.2.3 pAP[XVIII]とメタアミノフェノール類[XXXIII]~[XXXVII]

pAP[XVIII]およびメタアミノフェノール類[XXXIII]~[XXXVII]を酸化させると、2-アミノインドフェノール[LXXXVI]を生成すると考えられている[17]. その機構は図11のように考えられている[25].

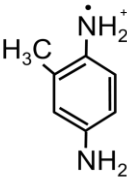
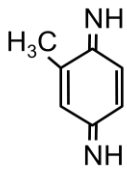
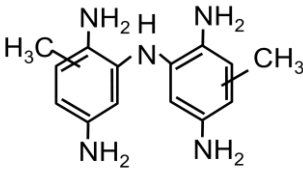
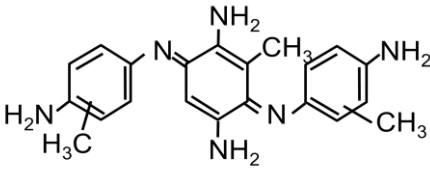
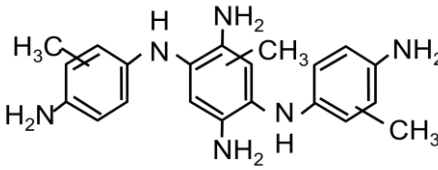
2.4 pTD[X]の酸化染料重合反応の生成物

pTD[X]は1977年に初めて合成され、近年ではpPDA[I]の代わりとして毛髪染料としてヨーロッパで使用されている[16].

2.4.1 pTD[X]単独

A.Gouxら[26]は、サイクリック・ボルタンメリー(電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する手法)、紫外可視スペクトルおよび電子スピン共鳴分光器によりpTD[X]の陽極酸化した水溶液を分析した結果、セミトルキノンジイミンラジカルカチオン(STODIRC)[LXXXVII]、トルキノンジイミン(TQDD)[LXXXVIII]、2-(4'-アミノ-x'ミチルフェニール)アミノ-x'-メチル-PPD[LXXXIX]、PTD-Bandrowski塩基類似体[LXXX]およびトリフェニールアミン誘導体[LXXXI]が存在することを示している(表4). pTD[X]単独系ではpPDA[I]と同様にそれらの酸化生成物の生成の割合はpHに依存している. しかしながら、pPDA[I]単独系で生成が認められたパラニトロアニリン[LX]のような酸化物の存在はまだ認められておらず、それらの酸化生成物の反応スキームについてもまだ実証されていない[16].

表 4 pTD の酸化生成物

		
Semitoluquione diimine radical cation(STQDIRC)	Toluquinone diimine(TQDI)	2-(4'-Amino-x'-methylphenyl) amino-x'-methyl-pPD
[L X X VII]	[L X X VIII]	[L X X IX]
		
pTD-Bandrowski's base analogue	Tripheylamine derivative	
[L X X X]	[L X X X I]	

2.4.2 pTD[X]とメタ二環体ベンゼン誘導体の反応機構および反応物

2.4.2.1 pTD[X]と RC[X L]

pTD[X]と RC[X L]を同等濃度混ぜ合わせたクリームで 6%の過酸化水素(H₂O₂)を用いて酸化させ、毛髪に 30 分間塗布させ毛髪上に生成した物質および染色した毛髪をメタノールで 1 時間抽出した物質を高速液体クロマトグラフィー(higt-performance liquid chromatography: HPLC)により分析した結果、三環体色素である 2-((4-アミノ-3-メチルフェニル)-4-((4-アミノ-3-メチルフェニル)イミノ)-5-ヒドロキシ-2,5-シクロヘキサジエン-1-ワン[L X X X II]を生成するとしている[27]。また、二環体インド染料の生成物[L X X X III]および反応スキームは図 12 のように示されている[27]。この反応スキームはまず、pTD[X]が酸化され、反応活性中間体である TQDI[L X X VIII]を生成する。その TQDI[L X X VIII]がカップラーである RC[X L]を攻撃反応し、ジフェニルアミン[L X X XIV]を生成し、さらなる酸化により二環体インド染料[L X X X III]を生成する。さらに、ジフェニルアミン[L X X X II]が pTD[X]と反応し、三環体色素 2-((4-アミノ-3-メチルフェニル)-4-((4-アミノ-3-メチルフェニル)イミノ)-5-ヒドロキシ-2,5-シクロヘキサジエン-1-ワン[L X X X IV]生成すると考えられている。ただし、このスキームは、理論上の反応機構であって実証は得られていない。

2.4.2.2 pTD[X]とメタアミノフェノール[X X X III]

pTD[X]と RC[X L]の組み合わせと同様に pTD[X]とメタアミノフェノール[X X X III]を同等濃度混ぜ合わせたクリームで 6%の H₂O₂を用いて酸化させ、毛髪に 30 分間塗布させ毛髪上に生成した物

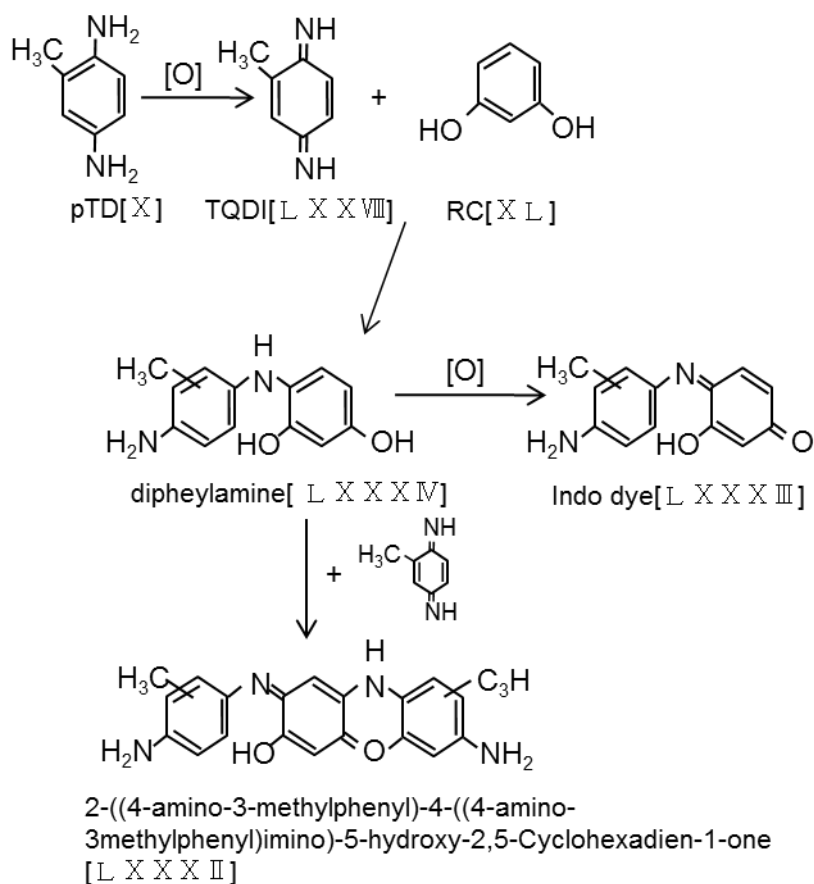


Fig.12 The mechanism of reaction of Toluquinone diimine with resorcinol

質および染色した毛髪をメタノールで1時間抽出した物質をHPLCにより分析した結果、三環体色素である5-アミノ-2-(4-アミノ-3-メチルアニリノ)-4-[(4-アミノ-3-メチルフェール)イミノ]-2,5-シクロヘキサジエン-1-ワン[LXXXV]を生成するとしている[27]。また、二環体インド染料の生成物[LXXXVI]および反応スキームは図13のように示されている[27]。この反応スキームはまず、pTD[X]が酸化され、反応活性中間体であるTQDI[LXXXVIII]を生成する。そのTQDI[LXXXVIII]がカップラーであるメタアミノフェノール[XXXIII]を攻撃反応し、ジフェニルアミン[LXXXVII]を生成し、さらなる酸化により二環体インド染料[LXXXVI]を生成する。さらに、ジフェニルアミン[LXXXVII]がpTD[X]と反応し、三環体色5-アミノ-2-(4-アミノ-3-メチルアニリノ)-4-[(4-アミノ-3-メチルフェール)イミノ]-2,5-シクロヘキサジエン-1-ワン[LXXXV]を生成すると考えられている。しかし、この反応機構もまた理論上の機構であって実証はされていない。

2.4.2.3 pTD[X]とpAOC[XXXV]

pTD[X]とpAOC[XXXV]を同等濃度混ぜ合わせたクリームで6%のH₂O₂を用いて酸化させ、毛髪に30分間塗布させ毛髪上に生成した物質および染色した毛髪をメタノールで1時間抽出した物質をHPLCにより分析した結果、2-アミノ-5,6-メチルインドアニリン[LXXXVIII]が生成するとされている

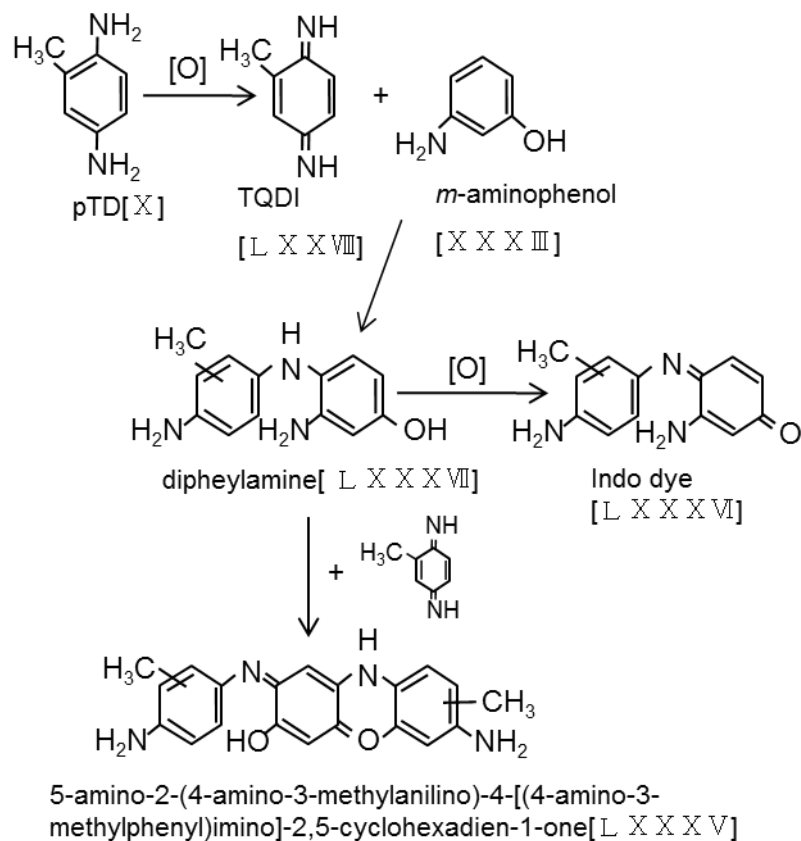


Fig.13 The mechanism of reaction of Toluquinone diimine with *m*-aminophenol

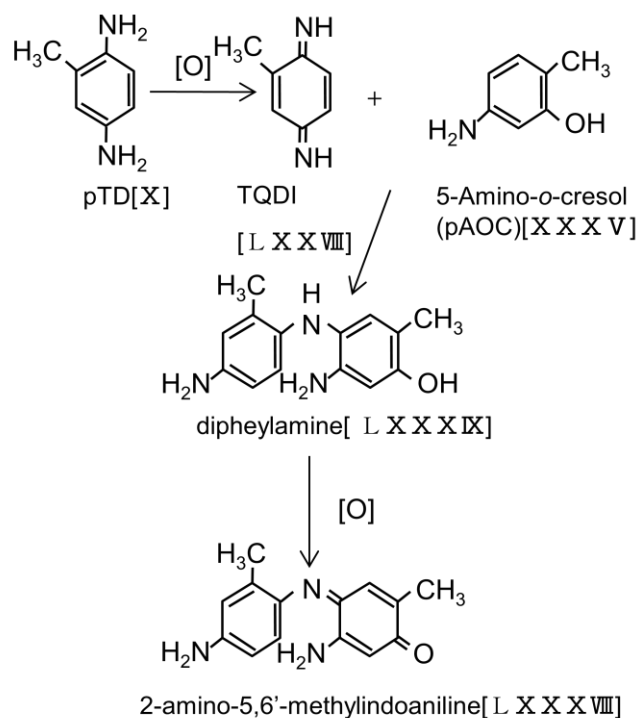


Fig.14 The mechanism of reaction of Toluquinone diimine with 5-amino-*o*-cresol

[27]. この反応機構は pTD[X]が酸化され、反応活性中間体である TQDI[L X X VIII]を生成する. その TQDI[L X X VIII]がカップラーである pAOC[X X X V]を攻撃反応し、ジフェニルアミン[L X X XIX]を生成するとされている(図 14). この組み合わせでは、三環体染料は生成されない.

pTD[X]については、pPDA[I]と構造が類似していることから、pPDA[I]と同様により複雑な反応機構が存在すると考えられるが、現在、まだ不明な点が残されている.

以上をまとめると、溶液中での酸化染料の基本的な酸化重合反応は、図 15 に示すように、まず酸化染料前駆体が過酸化水素などの酸化剤や酸素により酸化されてパラベンゾキノニンイミン(反応活性イミン体)となり、この反応活性イミン体がカップラーの電子密度に富んだ炭素位置(中性アミノ基あるいはイオン化された水酸基)で反応し、二環体であるジフェニルアミン(ロイコ染料)を形成する. その後、ジフェニルアミンは即座に酸化され、インド染料を形成し、発色する. また、ある種のプレカーサーとカップラーの組み合わせの場合(R 置換基が水素の場合)は、インド染料がさらに染料前駆体を取り込み、三環体染料を生成するように反応する. さらに、カップラーが RC[XL]などの場合には多環体染料へと進行すると考えられている. プレカーサーとカップラーの組み合わせによってはまだ細部の反応が未確定のものもあるが、基本的にこの図に示すような反応機構が起こっているとされている.

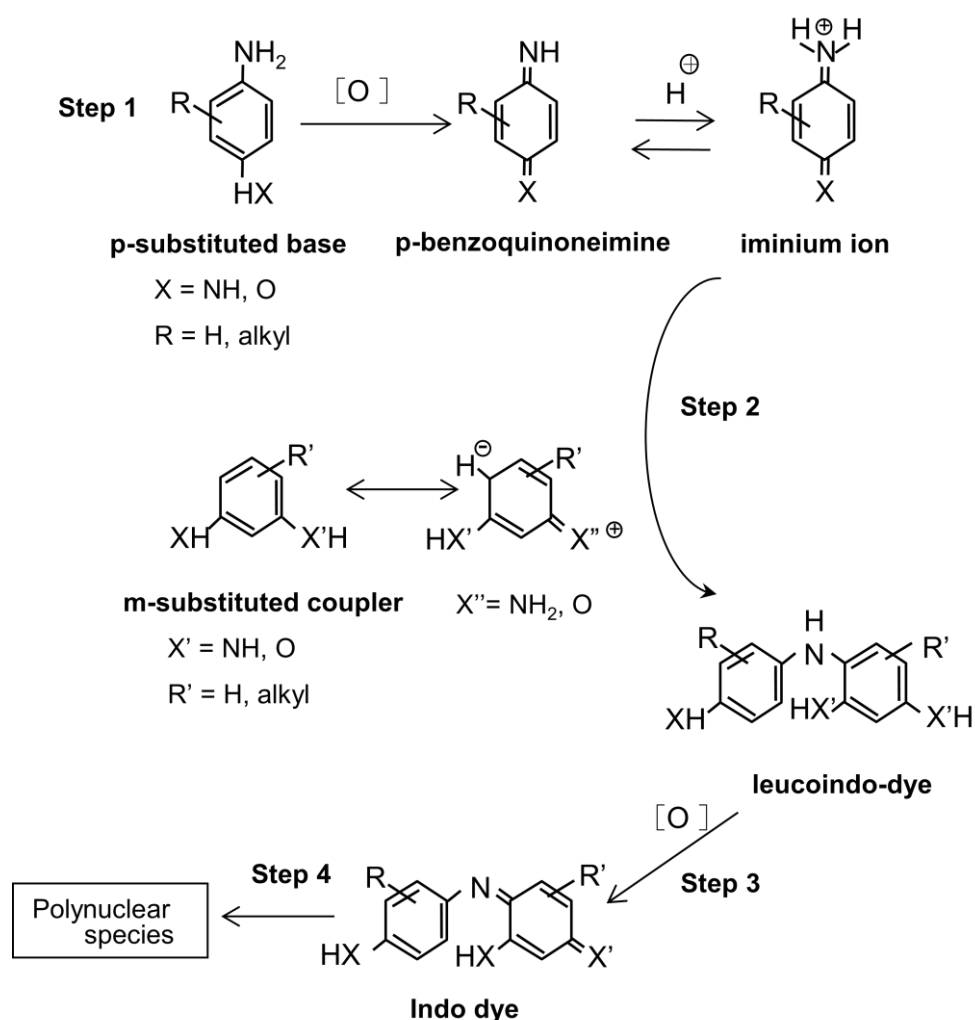


Fig.15 Reaction scheme of indo dyes in the oxidative dyeing solution

3. 羊毛繊維に対する染料の浸透挙動

今日まで染色現象を考える上で繊維の種類に関わらず繊維構造を単純化したモデルを用いて考えられてきた。そのモデルは、天然繊維および合成繊維のいずれの繊維も染料は水で膨潤した非晶領域に溶解込み、繊維構成分子と何らかの結合力により吸着するというものであった。しかし、実際の染色はもっと複雑で繊維特有の構造と深く関係しているのである。例えば、羊毛や毛髪に代表されるケラチン繊維への水や有機溶媒の浸透は、綿やレーヨンのセルロース繊維やナイロンなどの合成繊維と著しく異なるとされている。これは、ケラチン繊維が他の天然繊維と異なり多細胞繊維であり、それらの組織細胞が大変複雑な段階構造をしているからである。つまり、より正確な染色現象および挙動を理解するには、繊維の持つ固有の構造について理解しなければならないのである。

3.1 羊毛繊維の段階構造

ケラチン繊維は繊維本体を構成する紡錘形のコレテックス細胞を扁平なキューティクル細胞が取り巻くようにしてできた細胞の集合体である。それらの細胞は細胞膜複合体と呼ばれる唯一の連続層をなす細胞成分で接合されている。メリノ羊毛に代表されている細い羊毛組織成分の形態学的な配列を模式的に図 16 に示す[28]。

3.1.1 キューティクル細胞構造

繊維の最外部に位置するキューティクル細胞は、繊維に沿って根元から毛先まで互いに重畳してい

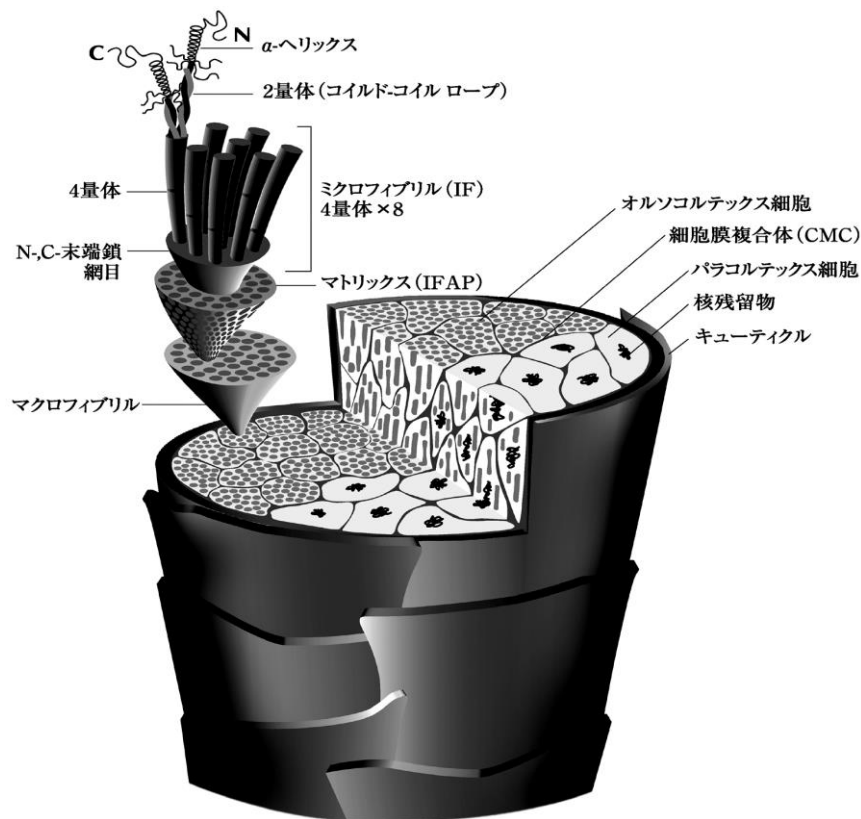


Fig.16 Physical structure of the wool fiber

る。メリノ羊毛では、キューティクル細胞のとりまきかたがクリンプの内側(パラ - コルテックス)と外側(オルソ - コルテックス)によって異なり、パラ側では 2 から 3 枚、オルソ側では 1 枚から 2 枚とコルテックス層のバイラテラル構造に対応するように重なっている。キューティクル細胞は薄層状のサブユニットで構成されており、2 つの主構造成分に分割されている。繊維軸からの半径方向の距離が遠い位置にある薄膜はエキソキューティクル(Exo-Cu)と呼ばれ、近い位置にあるのはエンドキューティクル(End-Cu)と呼ばれている。また、エキソキューティクルの最外層に薄い膜が存在し、この膜はシスチンを多量に含む架橋度の高い膜であり、A 層と名付けられている。この A 層は各細胞とも一定の厚み(約 40nm)をもち、外側に面した細胞の周辺に位置している。内部層はかなり不揃いで、厚さが 20nm 以下で内側に面した細胞の周辺に位置している。

3.1.2 細胞膜複合体

細胞膜複合体は細胞間の接成分として役割を果たす組織である。これはケラチンが生合成され、組織化される隣接細胞間の原形質膜どうしの接合により発生する。細胞膜複合体の構造は中部に δ -層(約 15nm)、その両側に電子染色に不活性な β -層(5~7nm)がある。 δ 層は 2 層から成り、ジスルフィド架橋により互いに接合されていると考えられる。 δ 層は親水性であり、水溶液系における物質輸送の通路として機能し、 β -層は疎水性試薬の拡散に関与するとされている。

3.1.3 コルテックス細胞組織

キューティクル細胞層に含まれた内部のコルテックス細胞層は、羊毛繊維の場合、紡錘形の細長い細胞(長さ約 100 μ m、幅~5.5 μ m)が細胞膜複合体を介して結合し、羊毛全体の 87%を占め、羊毛の骨格をなしている。さらに、コルテックス細胞は紡錘状のマクロフィブリル(長さ 10 μ m、幅~0.3 μ m)から構成されている。マクロフィブリルは、非晶性のマトリックスタンパク(中間系フィラメント結合タンパク質: IFAP)に包埋された直径 7.2nm の円柱状のマイクロファブリル(中間系フィラメント: IF)を単位とした微組織の集合体である。また、コルテックス細胞には、オルソ -、パラ -、およびメゾ - コルテックスの 3 タイプがある。これはマクロファブリル中のマイクロフィブリルの配列状態により区別される。

3.2 各細胞への染料浸透挙動

3.2.1 キューティクル細胞への染料浸透挙動

まず、羊毛や毛髪などのケラチン繊維の繊維表面は撥水性を有するが、繊維内部は親水性の繊維であり、吸水性を有する。ケラチン繊維のぬれ現象は、繊維表面の形態および構造とその化学構造に依存すると考えられる。最近、キューティクル細胞最外層に存在する脂肪層(β -層)の構造が明らかにされ、この β -層がケラチン繊維の撥水性に深く関与しているとされている。この β -層が健全であれば、水を滴下した場合、水ははじかれ軽く叩く程度で水滴は除去できる。しかし、放置するとぬれ拡がることなく繊維内部に浸透するのである。

次に、染料(Orange II)溶液および蛍光染料でマークした界面活性剤の初期吸着において、キューティクル細胞のエッジが着色する現象が観察されている[29]。これらの現象から、染料溶液はキューティクル細胞表面からでなく、キューティクル細胞接合域から内部(End-Cu)成分へ浸透していると考えられる。つまり、キューティクル細胞表面は撥水性であるが、キューティクル細胞接合域が導水口として作用していると考えられる。

さらに、実用的な染料ではないがウラニルを配位させた染料を用いて染色を行った各染色時間後の染料の染着サイトを透過顕微鏡で観察した報告がされている[30]。これらの写真から、60分染色した試料の繊維外層部でエンドキューティクルからエキソキューティクルに染料が移行していく様子が伺えるのである。つまり、キューティクル細胞において染料はキューティクル細胞接合域から内部のエンドキューティクルに浸透し、さらにエキソキューティクルに浸透すると考えられる。

3.2.2 細胞膜複合体への染料浸透挙動

キューティクル細胞接合域から浸透した水溶性性物質はケラチン繊維組織唯一の連続組織である細胞膜複合体に浸透する。その後、細胞膜複合体に浸透した水溶性性物質はこの連続層を經由して繊維全体に拡散していくと考えることができる。J.D.Leederら[30]が報告した透過顕微鏡写真から、ウラニルを配位させた染料は染色時間5分後で細胞膜複合体を通り繊維内部へ浸透・拡散する様子がうかがえる。その後の染色時間60分後では細胞膜複合体には染料が存在しないが、キューティクルおよびコルテックス細胞に存在することが観察できる。つまり、細胞膜複合体は浸透経路としての役割を果たしているといえる。しかし、水の浸透拡散経路となる細胞膜複合体は非ケラチンタンパク質を主成分とする δ -層と脂質層である β -層から構成されており、この組織の各細胞表面は疎水性膜である β -層で覆われている。そのため、キューティクルおよびコルテックス細胞に水が浸透・拡散するにはこの膜を透過する必要がある。しかしながら、 β -層の染料の透過機構について詳しいことは不明である。

3.2.3 コルテックス細胞への染料浸透

メリノ羊毛繊維には、バイラテラル構造をとるオルソコルテックスおよびパラコルテックスが存在する。これらのコルテックスは塩基性染料を用いて染色すると染め分けることができることは古くから知られており、示差染色と呼ばれている。現在では中性領域での塩基性染料および酸性染料による示差染色は、コルテックス細胞を構成している非ケラチンタンパク質組織への染色であり、両コルテックスの非ケラチンタンパク質組織の分布が異なることによるものと考えられている。

Rhodamine B水溶液で染色した羊毛繊維断面の蛍光顕微鏡写真から、Rhodamine Bは優先的に非ケラチン質組織に拡散し、染着初期では示差染色を示すが、長時間染色では繊維全体に拡散している様子が確認できる[31]。つまり、長時間染色することにより、染料は親水性組織から疎水性の組織に拡散していくのである。

水系および有機溶媒系(9:1 エタノール/メタノール系)により Fourecein 吸着処理した羊毛繊維断面の蛍光顕微鏡写真の結果から、水系では示差染色が見られたのに対してエタノール/メタノール系では両コルテックスの差は認められず細胞膜複合体に局在化し、繊維表面から繊維内部にほぼ同じ程度浸透していることが見られた[32]。つまり、水系の染色は均一に繊維内に侵入しているのではなく、まずオルソコルテックス側の細胞膜複合体に侵入し、次にパラコルテックス側の細胞膜複合体に侵入し、その後、細胞膜複合体に沿って拡散しながら、各細胞の β -層を通過して細胞内部の非ケラチン質組織に拡散・染着している。

以上をまとめると、羊毛繊維に対する染料の浸透挙動はまずキューティクル細胞の接合域から染料が浸透し、細胞膜複合体が繊維内部への浸透・拡散させる経路の役割を果たし、各細胞へ拡散させると考えられる。また、長時間の染色では染料は親水性組織から疎水性組織に拡散していくと考えられる。しかしながら、染料の浸透経路を特定することや β -層の透過機構についてはまだ不明である。

4. ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構

酸化染料を用いたケラチン繊維の染色挙動に影響する因子には、染料中間体(プレカーサー、カップラー)濃度、主要添加成分(アルカリ、過酸化水素、界面活性剤)の濃度、染料水溶液の pH、極性、温度があげられる。これらの因子が異なることによってケラチン繊維の染色濃度(着色度)が異なることについては多くの報告がある。

H.H.Tucker[16]は、様々な酸化染料中間体を 0.005mol, 0.025mol および 0.01mol で 10%イソプロピルアルコールと 3%の過酸化水素を用いて白髪(浴比 1:50)を常温で 5分~45分処理(pH9.7±0.2)した染毛の色について検討し、その結果、酸化染料中間体濃度が高いほど濃い染毛結果が得られていることを明らかにした。

また、安永[33]は、酸化染毛剤に添加されている界面活性剤の効果に着目し、異なる親水基の電荷を持つ界面活性剤を用いて pAP[X VIII]/pAOC[X X X V]染色系で脱色・染毛したものを分光測色計で測色した結果、界面活性剤の濃度の増加とともに生成した染料の量が増加することを見出している。また、カチオン界面活性剤により染毛の彩度の増加と明度の低下が明らかとなり、このことから、染毛時に塩基性の染浴中の中で毛髪ケラチンタンパク質(等電点 pH=3.67)がポリアニオンとなり、カチオン界面活性剤が毛髪に大量に吸着し、毛髪マトリックスが収縮した状態になることが影響していると考察している。

G.M.Wis-Surel[34]はヘアカラーの処方について色の変化の要因についての検討を行い、まず、pHの影響について pPDA[I]/RC[XL]および pAP[X VIII]/RC[XL](染料中間体濃度 1 : 1)に 20%水酸化エタノールを用いて各 pH で灰色毛髪を染毛し、分光光度計を用いて分析した結果、pH の影響で色相が明らかに異なり、明るさも異なることを明らかにした。次に、酸化染毛剤に添加されるプロピレングリコールの添加により黄色味が増し、明るくなることを明らかにした。さらに、酸化防止剤であるアスコルビン酸およびエリソルビン酸を添加すると赤味色相の低下を招くことも報告している。また、シリコンの添加により色相および明度がわずかに変化することも明らかにした。

K.C.Brown ら[35]は、毛髪および羊毛布を用いて染料濃度、染色時間、染色 pH、過酸化水素濃度および界面活性剤の影響を pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン(BHP)/NAP 系で染色し染着量を検討した。その結果、染料濃度、染色時間の増加で染料沈殿物が増加するとした。しかし、用いた界面活性剤である Nonoxynol-9(エトキシ化ノノキシノールフェノール)の添加は染料沈殿物を少なくする傾向が得られた。さらに、過酸化水素の増加により反応割合も増加するように思えたが、過剰な過酸化水素を添加すると過酸化水素による染料分解が生じるために染料沈殿物の低下を招くと報告している。また、高 pH による染色も染料分解を生じるとした。したがって、溶液挙動およびメカニズムは染料濃度ではなく酸化物に依存すると考察している。

Y.Feng ら[36]もまた pPDA[I]/2,6-ジメチルフェノール系で過酸化水素の濃度の影響について検討し、過酸化水素が高濃度であると染料生成および染料分解の反する二つの反応が起こっていることを明らかにしている。

しかし、この着色度の差異は条件の違いによる染料中間体の反応性と過酸化水素による分解性とが関係するものであり、ケラチン繊維の構造および成分やケラチン繊維に対する酸化染色機構そのものの変化によるものではないと考えられている。

1961年、Willmsmann[37]は毛髪に対する酸化染料の浸透について重要な臨界分子サイズが存在すると示している。染毛後の断面を顕微鏡で観察した結果から、酸化毛髪染色に使用される中間体である pPDA[I]および pAP[X VIII]は、染着していることを観察した。pPDA[I]の直径は 0.47nm、pAP[X VIII]の直径は 0.56nm であるために毛髪コルテックス内部に侵入することが可能であるとした。しかし、0.6nm 以上の染料を用いて染毛をした結果、染着していなかった。これらの結果から、使用されている毛髪染色条件下で直径 0.6nm 以上の球形分子は毛髪表面付近の毛髪コルテックス内部へ侵入が防がれると考察した。また、R.C.Heald[38]は、1963年にケラチン繊維に対する酸化染料染色機構について小さな染料中間体が毛髪内部に侵入し、その後、浸透した染料中間体は反応して大きな染料分子になるために繊維内で捕らえられると述べているが、染色機構に関しての実験および化学的な証拠はない。1969年、J.F.Corbett[39]が提案している酸化染料の染色機構では、毛幹内部で pPDA[I]が過酸化水素(あるいは可能性として毛幹内部で酸化物の分解により生成された酸素)により酸化され、BQDI[L V]を発生すると考えていた。以上ことから、これまでのケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構は、小さな染料分子(染料中間体)が繊維中に入り、繊維内でその染料分子が化学反応し、大きな染料分子(酸化染料)になるというように繊維内部で溶液中の反応と同様の反応が起こっていると考えられてきた。

その後、1985年に K.C.Brown[35]らは、ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構について溶液中の反応機構より推定し、

- (1) 未反応の染料中間体が繊維中に浸透・拡散し、繊維内部で溶液中と同様の反応が起こり、発色・吸着する。
- (2) 溶液中で生成した酸化染料が繊維中に浸透・拡散し、吸着する。
- (3) 溶液中で生成したロイコ体が繊維中に浸透・拡散した後、繊維内部で酸化され、発色・吸着する。

のいずれかによるものとし、いずれもが関与していると述べている。現在でも、ホーユー株式会社[40]が提案しているヘアカラーにおける髪が染まるメカニズムはまず 1 剤に含まれているアルカリ剤がキューティクルを膨潤させ、混合液(酸化染料中間体および過酸化水素)が髪の内部に浸透する(ステップ 1)。次に、アルカリ剤により 2 剤の過酸化水素が分解され、酸素を発生、発生した酸素にメラニン色素を脱色し、同時に発生した酸素により染料を発色させる(ステップ 2)。最後に、発色した酸化染料の分子はくっつきあって大きくなることによりキューティクルの隙間から出られなくなり、髪の内部に閉じ込められ色が定着する(ステップ 3)と考えられている(図 17)。同様に、日本化粧品工業連合会[41]および日本毛髪色工業[3]もヘアカラー剤における染毛工程をそのように考えている。また、D.Parat[42]も酸化染毛剤におけるメカニズムについて、酸化染料中間体を含む混合液を毛髪に塗布すると、酸化染料中間体および過酸化水素が毛髪内に浸透し、その後染料中間体のカップル反応により発色すると報告している。また、井上[8]も酸化染毛剤の染色のメカニズムについて 1, 2 剤を混合し塗布するとアルカリ剤の働きで毛小皮が開き、同時に 1, 2 剤の成分(酸化染料, 過酸化水素, アルカリ剤等)が繊維内部に浸透し、アルカリ剤が過酸化水素を分解して活性酸素を放出し、その発生した酸素によりメラニン色素を分解すると同時に酸化染料同士を重合させ発色すると報告している。以上のことから、ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構は未反応の染料中間体が繊維中に浸透・拡散し、繊維内部で溶液中と同様の反応が起こり、発色・吸着するとの考えが支流である。

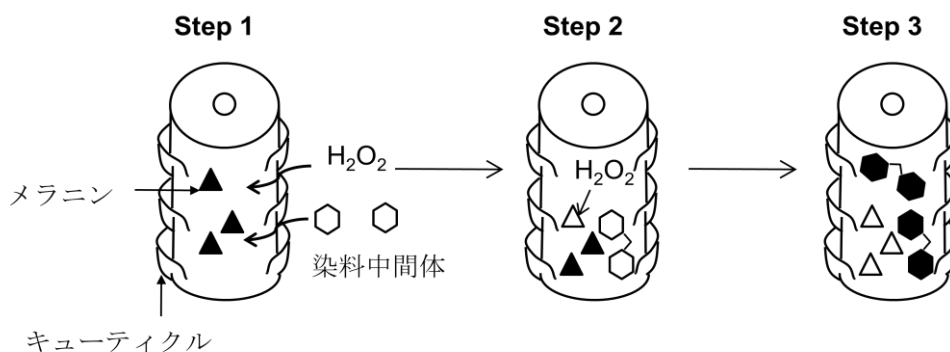


Fig.17 Mechanism of the Oxidative dye for human hair

しかし、M.Altman[43]は毛髪の色化におけるBB[L X III]の効果について検討し、毛髪をpPDA[I]および過酸化水素で30分間染毛(pH9.5)し、染毛された毛髪から染料を抽出後、薄層クロマトグラフィー分析した結果、必ずBB[L X III]を形成するわけではないと報告している。また、pPDA[I]の酸化からパラニトロアニリン[L X]の生成は認められているが、ほとんど溶液中に残るために毛髪染色に直接的に関係はないと報告されている[18]。さらに、pPDA[I]とRC[X L]の組み合わせにおいてもマゼンタ色の2-ヒドロキシインドアニリン[L X VI]は染色後の毛髪から抽出されないと報告されている[17]。以上のことから、溶液中に生成した酸化染料重合物が実際の染毛において毛髪内に存在する酸化染料重合物と同様であるとは限らないと思われる。もし、染着機構(1)説が実際に起こっているのであれば、溶液中に確認されている酸化物がすべて染色後の毛髪から抽出するはずである。しかし、抽出されないという事実より、染料中間体と酸化剤が繊維内部に浸透した後に酸化重合するという単純な酸化染色機構ではないと考えられた。

さらに、ここで酸化染料に類似したナフトール染料の機構と比べてみることにする。ナフトール染料はフェノール(ベンゼン環に-OH)、ナフトール(ナフタレン環に-OH)を水酸化ナトリウム溶液に溶かし、繊維上に下漬してから乾燥し、これにジアゾニウム塩水溶液(芳香族アミン(ベンゼン環やナフタレンに-NH₂のついた化合物)を塩酸に溶かし、冷却しながら亜硝酸ナトリウムを加えて生成したものを加えるとアゾ色素を生じ、発色する。ナフトール染料はセルロース繊維上で発色し、水素結合、分散力により染着しているとされている。このように酸化染料がナフトール染料と同様に酸化染料が繊維上で発色するという機構が起こっていても不思議ではないと思われる。しかしながら、染料の拡散と染着の解析が容易ではなく、染色機構について未解明なことが多いのが現状である。実際にpAP[X VIII]とpAOC[X X X V]の染色溶液は紫色を呈するが、染色後の羊毛布はオレンジ色を呈するという不可解な現象も得られている。したがって、ケラチン繊維との物質間の相互作用が影響しているようであるが、染着機構における酸化染料とケラチン繊維の基質との関係について詳しく取扱った研究報告は見当たらない。

そこで、ケラチン繊維に対する酸化重合染着機構を明らかにするために、羊毛繊維を用いて実際の染毛剤組成と類似の水溶液を作成し、酸化染料の染着挙動について酸化染料が繊維内部にどのように浸透し、どこにどのように染着しているのかの検討を行った。

5. 本研究の概要

本研究の目的はケラチン繊維に対する酸化染料の反応機構を解明するために研究を行った。

第2章では酸化染料の酸化重合反応が繊維内部または繊維表面で起こっているのかに着目し検討を行った。まず、第1節では、今まで考えられてきた繊維内部で酸化染料が重合反応するという機構(内部重合説)に従って羊毛繊維中に酸化染料中間体を収着させ、その後の酸化処理により反応するのかについて検討した。その結果、羊毛繊維中に収着したプレカーサーおよびカップラー分子は羊毛繊維中で過酸化水素の酸化により反応することがわかったが、染色状態が不均一であり、さらに過酸化水素添加同時染色系での染着量と比べいずれも低くなった。また、酸化染料中間体の組み合わせによっては、繊維中で酸化重合反応により生成した酸化染料の組成あるいは組成比が異なることがわかった。このことから、ケラチン繊維に対する酸化染料の反応は繊維内部での酸化重合反応ではないと考えられた。第2節では実際の染毛剤の組成と類似の水溶液(EDTAとアスコルビン酸を添加)を用いて羊毛繊維およびケラチン繊維以外の繊維に対する染色性について検討した。その結果、羊毛繊維以外の繊維は染色されないことが明らかとなった。このことから、羊毛繊維固有の組成構成が関与しているものと考えられた。そこで、染料等の浸透経路として役割を果たす羊毛繊維の細胞膜複合体(CMC)の構造変化の影響について検討した。その結果、ギ酸処理によりCMCを改質した繊維の染着量は低下することがわかった。また、繊維により分画したコルテックス細胞は酸化染料により染色されないことも見出された。これらのことから、羊毛繊維への酸化染料の染着にとってCMCは酸化染料の染着領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。さらに、ケラチン繊維に対する酸化染料の染色機構は、酸化重合反応が染液/繊維界面で進行し、生成した酸化染料前駆体(ロイコ体)あるいは発色した酸化染料(酸化体)が繊維内に浸透拡散することにより染色されることが明らかになった。次に、第3節では、繊維内に浸透する酸化重合物がロイコ体である(浸透・酸化過程)か、酸化体(酸化・浸透過程)であるかを明らかにすることを目的とし検討を行った。仮に繊維内に無色のロイコ体が存在するとすれば、有色の酸化染料に酸化されたときに染色サンプルの色濃度(K/S値)が染色直後の値よりも高くなると考えられることから、プレカーサーとしてパラフェニレンジアミン(pPDA)[I]をカップラーとしてパラアミノオルトクレゾール(pAOC)[XXXV]とレゾルシン(RC)[XL]を用いて、各組み合わせにより染色した染色試料のK/S-波長曲線の経時変化について検討することとした。その結果、EDTA/アスコルビン酸添加システムにより染色したpPDA[I]/pAOC[XXXV]系およびpPDA[I]単独系では、繊維表面層での酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられるのに対し、pPDA[I]/RC[XL]系では、繊維表面での酸化重合反応は一部ロイコ体で止まり、酸化体とロイコ体がともに繊維内部に浸透・染着するものと考えられた。このことから、酸化染料の繊維内部への浸透は、基本的には酸化体として繊維内に浸透する酸化・浸透過程であるが、染色条件およびロイコ体の構造によってはロイコ体で浸透する浸透・酸化過程も併行することが明らかになった。

第3章では、ケラチン繊維に対する酸化染料重合反応は繊維表面で起こるという機構(繊維表面重合説)の反応因子について検討した。第1節では、酸化染料の重合反応と深く関わる細胞膜複合体に含まれる金属イオンの作用について羊毛繊維に含まれる金属イオンの抽出あるいは封鎖処理および金属イオンの導入の影響について、二環体組成酸化染料染色系を用いて検討した。まず、金属キレート剤であるEDTAにより前処理した羊毛試料をEDTA/アスコルビン酸添加系染色システムで染色した結果、

EDTA 水溶液での前処理条件が厳しくなるほど処理布での染着量は低下することが見出された。次に、金属イオンの導入効果を調べたところ、実験に供した染色系すべてで未処理および EDTA 前処理布のいずれも遷移金属イオン導入試料で染着量の増加が認められた。また、チタン酸化物により艶消し加工されたナイロンおよびアセテートは染色された。このことから、金属イオンが酸化重合反応に深く関わっていることが確認できた。さらに、細胞膜複合体の構成成分である金属イオンが酸化重合反応の開始剤として働くラジカルの生成触媒として作用すると考えられた。また、チタン酸化物により艶消し加工されたナイロンおよびアセテート繊維では金属酸化物の触媒活性が染色時間と共に低減し、重合染料の生成が抑制される一方で、羊毛繊維では繊維表面層でラジカル反応とそれに引き続き起こる酸化重合反応が持続している現象を観察し、この差異を羊毛繊維固有の触媒サイクル機構が関与しているものとし、この触媒サイクルとして多量に存在するジスルフィド(-SS-)結合が考えられた。そこで第 2 節では、-SS-結合の役割を検討することとし、二環体重合染料を形成するプレカーサーとカップラーとの組み合わせを用いて、羊毛繊維への染着挙動におよぼす-SS-結合の酸化還元前処理の影響について検討した。その結果、-SS-結合を過酢酸による酸化解裂、チオグリコール酸による還元解裂したいずれの場合も酸化染料染着量を低下させることがわかった。酸化重合反応に果たす-SS-結合の役割について、酸化染料染着機構に基づいて検討したところ、過酸化水素のラジカル生成反応において、羊毛繊維固有の-SS-結合は遷移金属イオンの触媒能を維持させる上での電子伝達機構の電子授与体として間接的に作用するものと考えられた。さらに、このような電子伝達機構が成立するためには、ケラチン繊維固有のケラチンタンパクネットワーク構造が重要な役割を果たしているものと推定された。

第 4 章では、二環体酸化染料染色羊毛布の変退色におよぼす因子の退色寄与度および作用を調べることを目的として、まず恒温恒湿の暗所に放置することによる変退色挙動から染料そのものに対する空気的作用について検討することとした。併せて、染料中間体組成および染色条件(アルカリ、 H_2O_2 濃度、添加剤)の影響についても検討した。また、羊毛布の構成成分および構造改質の異なる試料を用いて染色を行い、それらの染色試料を空気に曝すことにより、羊毛布に対する染料染着の状態の検討を行った。染色条件が異なる 3 種の染料系により染着した羊毛布を一定温湿度条件の暗室に放置した際の結果、過酸化水素、アルカリ添加の有無により変退色挙動が異なり、過酸化水素およびアルカリの作用により、酸化染料の染着状態が影響を受け、酸化染料の変退色が促進されるものと推察した。また、各染色系での中間体の組成比の影響についても検討した。その結果、中間体組成比に関係なく染色布の変退色はほぼ同様の傾向を示した。さらに基質である羊毛繊維の構成成分および構造変化の影響についても調べたが、羊毛繊維の構成成分および構造変化は染着酸化染料の退色に関してほとんど影響を及ぼさないと考えられた。

第 5 章の結論では各章で得られた考察を踏まえ、ケラチン繊維に対する酸化染料の新たな染着反応機構について示した。

参考文献

- [1] J.F.Corbett, *J.Soc.Dyers.Colour*, 84, 556-560 (1968)
- [2] Hidekazu Yasunaga, *Sen-I Gakkaishi*, 60, 536-539 (2004)
- [3] Ministry of Economy, Trade and Industry, Statics
- [4] Naoshi Kitoh, Koh Katoh, "The mechanism of the decoloring agent and the destaining agent, and the latest development trend" *Fragrance Journal*, 8, 46~54 (2001)
- [5] Japan Hair Color Industry Association, data
- [6] H.H.Tucker, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 22, 379-398 (1971)
- [7] T.Clausen.; et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2006)
- [8] Inoue Kiyoshi, *Journal of Japan Cosmetic Science Society*, Vol.37, No3 (2005)
- [9] Y.Arai, "The newest hair coloring Technology" *Fragrance Journal LTD, Tokyo*, (2004)
- [10] Sales distribution share of the leading hair coloring bands in the United States in 2014, <http://www.statista.com/>
- [11] Market value of hair colourants in the United Kingdom (UK) in 2013 and 2014, by category (in million GBP), <http://www.statista.com/>
- [12] C.Robbins, "Chemical and Physical of Human hair", 4th Ed. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, pp.311 (2002)
- [13] www.pref.kyoto.jp/yakujikaisei/documents/h270328.pdf
- [14] H.H.Tucker, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 18, 608-628 (1967)
- [15] J.F.Corbett, Benzoquinone-imine, Part I, *J.Chem.Soc.B*, 207-212 (1969)
- [16] Axel Meyer and Klaus Fischer, "Oxidative transformation process and products of para-phenylenediamine(PPD) and para-toluenediamine(PTD)-a review", Environmental Sciences Europe (2015)
- [17] K.C.Brown and J.F.Corett, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 30, 191-211 (1979)
- [18] Dolinsky, M.; et al., *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 19, 411 (1968)
- [19] J.F.Corbett, Benzoquinone-imine, Part IV, *J.Chem.Soc.B*, 818-822 (1969)
- [20] J.F.Corbett, Benzoquinone-imine, Part II, *J.Chem.Soc.B*, 213-216 (1969)
- [21] F.Brody, Brurns, M., *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 19, 361-379 (1968)
- [22] J.F.Corbett, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 24, 103-134
- [23] Mukund J.Shah., et al., *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 23, 853-861 (1972)
- [24] J.F.Corbett, Benzoquinone-imine, Part VI, *J.Chem.Soc.B*, 827-835 (1969)
- [25] J.F.Corbett, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 35, 297-310 (1984)
- [26] A.Goux, D.Pratt, and L.Dunsen, The reaction mechanism of p-toluenediamine anodic

- oxidation: An in situ ESR-UV/VIS/NIR spectroelectrochemical study. *Chem Phys Chem*, 8, 2101-2106 (2007)
- [27] Scientific Committee on Consumer Products, Exposure to reactants and reaction products of oxidative hair dye formulations (2005)
- [28] Y.Arai, K.Joko and N.Nagasawa, “*Seni-ouyoukennkyuukai*”, 20th information packet, 22 (2003)
- [29] “*Basica and Application of Impregnation Tecnology in Nanotechnology Age*”(2007)
- [30] J.D.Leeder, J.A.Rippon, F.E.Rothery, and I.W.Stapleton, 7th.*Internat.Wool Res. Conf.*, Tokyo, Vol.5, 99 (1985)
- [31] V.Sideris, L.A.Holt and I.H.Leaver, *J.S.D.C.*, 106, 131 (1992)
- [32] V.Sideris, I.H.Leaver, L.A.Holt and L.N.Jones, *J.S.D.C.*, 108,436 (1992)
- [33] Hidekazu Yasunaga, *Seni Gakkaishi.*, 60, 536-539 (2004)
- [34] G.M.Wis-Surel, *J.Soc.Cosmet.Chem*, 21, 327-340 (1999)
- [35] K.C.Brown, S.Pohl, A.E.Kezer, and D.Cohen, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 36, 31-37 (1985)
- [36] Y.Feng, A.Chan., *J.Soc.Cosmetic.Chem*, 45, 299-308 (1994)
- [37] Wilmsmann,H.,*J.Soc.Cosmetic.Chem*, 12, 480 (1961)
- [38] Rachel C.Heald, *Am.Perfumer.Cosmet*, 78, 40-51 (1963)
- [39] J.F.Corbett, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 20.253-263 (1969)
- [40] <http://www.hoyu.co.jp>
- [41] <http://www.jcia.org>
- [42] D.Parett, DWI Hair Symposium 2007, (Sep 14th 2007)
- [43] Altman.M.; Rieger.M, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, 19, 141- 148(1968)

第 2 章

酸化重合反応：繊維内部重合説および繊維表面重合説

第 2 章

酸化重合反応：繊維内部重合説および繊維表面重合説

酸化染料は、プレカーサーおよびカップラーが酸化重合反応することで発色する。その重合反応機構は、まずプレカーサーが酸化剤の過酸化水素により酸化され、反応活性イミン体となることから始まる。この反応活性イミン体がカップラーと反応することによりロイコ染料が形成され、ロイコ染料がさらに酸化して酸化染料が生成され、発色すると考えられている[1]。溶液中での反応については、以上のように考えられている。ケラチン繊維の染色における反応機構についても、まず染料中間体および過酸化水素が繊維内に浸透・吸着し、溶液中と同様の反応が繊維内で起こっているものと考えられている。D.Prattら[2]は、ジアミノトルエン(dTA)[X]/パラアミノオルトクレゾール(pAOC)[X X X V]/過酸化水素(H₂O₂)染色系で30分染色した毛髪から酸化染料および染料中間体(プレカーサーおよびカップラー)が抽出されることを報告している。つまり、染色毛髪には酸化体以外にも未反応の酸化中間体が存在していることになる。しかしながら、溶液中に生成した酸化染料重合物が毛髪内に存在する酸化染料重合物と同様でないと思われる報告が存在する[3-5]。繊維内部で酸化染料の酸化重合反応が起こっているのであれば、溶液中に確認されている酸化生成物がすべて染色後の毛髪から抽出するはずである。しかし、実際に抽出されないということは、染料中間体と酸化剤が繊維内部に浸透した後酸化重合するという単純な酸化染色機構ではないかと考えられた。さらに、酸化染料に類似したナフトール染料の機構は、セルロース繊維上で発色し、水素結合、分散力により染着しているとされている。このように、酸化染料がナフトール染料と同様に繊維上で発色するという機構が起こっていても不思議ではないと思われる。

しかしながら、詳しい反応機構や染着機構領域についてほとんど検討されていない[6,7]。特に、ケラチン繊維の組成構造との関係を取り扱った研究は見当たらない。

そこで、第 2 章では、酸化染料の酸化重合反応が繊維内で起こっているのかそれとも繊維表面で起こっているのかを明らかにすることを目的とし、酸化染料の染料中間体、ロイコ体および酸化体の生成および繊維内の浸透・拡散挙動について検討を行った。

第1節 羊毛繊維中に収着した酸化染料中間体の反応

1. 緒言

現在、使用されている酸化染毛剤は第1剤と第2剤で構成されている。第1剤には酸化染料およびアルカリ剤、第2剤には酸化剤が配合されている。染毛方法は、使用時に第1剤と第2剤を混合し、毛髪に塗布する。もし、溶液中の酸化重合反応が繊維内部で起こるのであれば、あらかじめケラチン繊維に染料中間体を収着させ、その後酸化処理する方法であっても、実際の染毛方法(使用前に第1剤と第2剤を混合し、ケラチン繊維に塗布する方法)と同様の染色効果が得られると考えられる。

そこで、ケラチン繊維に収着した酸化染料中間体の繊維内での酸化染料生成挙動を明らかにすることを目的として、羊毛繊維中にプレカーサーおよびカップラー分子をあらかじめ収着させ、その後過酸化水素処理することによる繊維内での酸化染料生成挙動を検討した。さらに、得られた結果を踏まえた上でケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構について考察を加えた。

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溶液で洗浄処理したメリノ羊毛帛(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)を使用した。

2.2 試薬

酸化染料中間体はパラフェニレンジアミン(pPDA)[I]、パラアミノオルトクレゾール(pAOC)[X X V]、レゾルシン(RC)[X L]を使用した。その他、25%アンモニア水、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)、L(+)-アスコルビン酸、過酸化水素、炭酸アンモニウム(炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物)は市販試薬1級あるいは特級を使用した。

2.3 吸着・酸化処理方法

酸化染料中間体溶液は、各プレカーサーおよびカップラーを0.001mol精秤し、それにEDTA0.001mol、L(+)-アスコルビン酸0.002molを加え、pH10に調整した0.1mol/L炭酸アンモニウム水溶液で全容積を100mlにすることによって調整した。なお、pPDA[I]単独系においてはpPDA0.001molを精秤し、pH10となるように25%アンモニア水を用いて蒸留水で全容積を100mlとしたものを染色溶液とした。

染色は100mlの三角フラスコに染料中間体染色溶液を10ml投入し、沸騰水で膨潤させた羊毛試料0.25gを静置状態で30℃、10分処理した。染色後は試料を蒸留水で30秒間洗浄し、再び30秒間蒸留水で洗浄した。その後、過酸化水素処理に供した。

過酸化水素処理は、吸着処理後の羊毛試料を直にpH10に調整した4.5%過酸化水素溶液で浸漬処理することで行った。処理は浴比1:40、静置状態で30℃、所定時間行った。処理後は試料を蒸留水で洗浄後、常温で自然乾燥させた。

2.4 測色および表面染料濃度の測定方法

同時測光方式分光式色差計 SQ-2000(日本電色工業株式会社)を用いて染色試料表面反射率を測定し、KubelkaMunk 関数により表面濃度を示す K/S 値を求めた。測定は 10 日ごとに行い、最長を 240 日とした。試料の保管方法は各試料 1 枚をチャック袋に入れ、暗所、恒温恒湿(20℃, 65%RH)で保管し、測定する日のみ試料を取り出して測定した。

3. 結果

3.1 過酸化水素処理による酸化処理の効果

3.1.1 pPDA[I]/pAOC[X X X V]染色系

まず、二環体酸化染料を合成することが知られている pPDA[I]/pAOC[X X X V]染色系での結果を図 1 に示す。この図は、EDTA/アスコルビン酸添加 pPDA[I]/pAOC[X X X V]溶液で 30℃, 10 分間処理を行った後に、4.5%過酸化水素溶液で 30℃, 所定時間処理した染色布の K/S- λ 曲線を示したものである。

この図から、過酸化水素未処理布(0min)は低波長(400nm 付近)に吸収があり、黄色味の色を呈するが、過酸化水素処理を行った染色布は 520nm に最大吸収を示し、紫色を呈することがわかる。さらに、この過酸化水素処理を行った染色布は過酸化水素の処理時間が長くなるに伴い、K/S ピーク値が増加することもわかる。

また、過酸化水素処理布の K/S- λ 曲線は、pPDA[I]/pAOC[X X X V]/H₂O₂ 染色系(過酸化水素同時

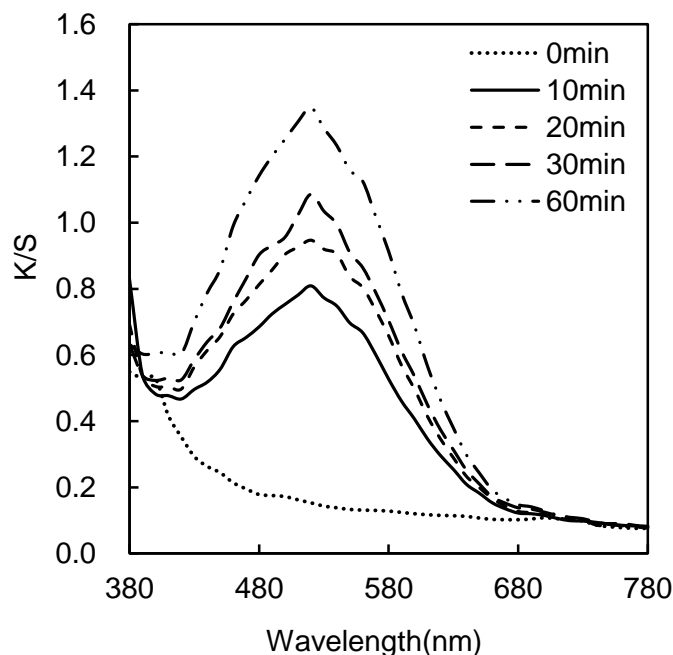


Fig.1 K/S- λ curves of wool fabrics that were dyed by pPDA/pAOC solution including EDTA and ascorbic acid at 30℃ for 10 minutes followed by treatment with hydrogen peroxide for the different times.

染色系)で染色した試料のそれと一致しており、繊維内部で重合した染料は二環体構造の2-アミノ-5-メチルインドアニリン(2-amino-5,6'-methyloaniline)[XC I][8]であると考えられる。しかしながら、本実験の方法で染色した試料はいずれもムラになり、染色状態が不均一であった。さらに、それらの試料の染料濃度(K/S値)はpPDA[I]/pAOC[X X X V]/H₂O₂染色系で染色した試料のそれと比べ明らかに低い値となった。例えば、pPDA[I]/pAOC[X X X V]/H₂O₂染色系で10分間染色した試料の最大K/S値は2.63であったのに対して、図1での過酸化水素10分間処理布の最大K/S値は0.81であった。

すなわち、図1の結果は酸化染料中間体濃度および過酸化水素濃度が2倍であるのにも関わらずpPDA[I]/pAOC[X X X V]/H₂O₂染色系で染色した試料のK/S値の約1/3に止まっていることがわかる。

3.1.2 pPDA[I]単独系

pPDA[I]単独系では二環体だけでなく三環体またはそれ以上の多環体酸化染料を生成するとされており、それらの染料の組成比により染色布の色が異なることが知られている[8]。図2にpPDA[I]溶液で30℃10分間染色を行った後に、4.5%過酸化水素溶液で所定時間処理した染色布のK/S-λ曲線を示した。

まず、過酸化水素未処理布(0min)はpPDA[I]/pAOC[X X X V]系と同様に低波長域に吸収があり、黄色味の色を呈することがわかる。しかし、過酸化水素処理を行った染色布はいくつかのピークを示し、構造の異なる酸化染料が生成していることがわかる。生成した染料についての構造や数は不明ではあるが、pPDA[I]/H₂O₂染色系で染色した試料のK/S-λ曲線と同一の曲線を示すことから、繊維内で重合した酸化染料の組成はほぼ同じであると考えられた。ただし、pPDA[I]/H₂O₂染色系で10分間

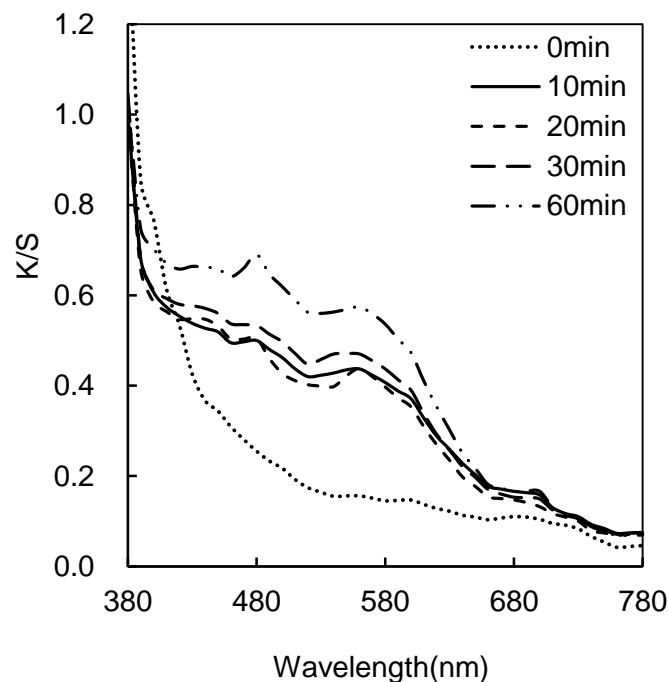


Fig.2 K/S-λcurves of wool fabrics that were dyed by pPDA solution including EDTA and ascorbic acid at 30℃ for 10minutes followed by treatment with hydrogen peroxide for the different times.

染色した染色布の K/S 値と比べると, 図 2 での 10 分過酸化水素処理した試料のそれは 540nm で 38% に 480nm で 43%であった. pPDA[I]単独染色系もまた, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系とほぼ同様に繊維内での酸化重合反応率は pPDA[I]/H₂O₂ 染色系での酸化重合反応率と比べて低いことがわかる.

3.1.3 pPDA[I]/RC[X L]系

pPDA[I]/RC[X L]系もまた pPDA[I]単独系と同様に二環体だけでなく三環体またはそれ以上の多環体酸化染料を生成し, それらの組成比により染色布の色が異なることも既に知られている[9]. 図 3 に pPDA[I]/RC[X L]染色系で 30°C, 10 分間染色を行った後に, 4.5%過酸化水素溶液で所定時間処理した染色布の K/S-λ 曲線を示す.

まず, 過酸化水素未処理布ではあるが他の染色系の場合と同様に 400nm 付近に吸収を持ち, 黄色を呈している. 一方, 過酸化水素処理後の染色布は, 他の染色系で見られたような明らかな K/S 値の増加は認められず, 480nm および 600nm 付近にピークを示すものの K/S 値はほんのわずかの増加に止まっている. さらに, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pPDA[I]単独系では過酸化水素処理時間と共に K/S 値の増加が認められたが, pPDA[I]/RC[X L]系では過酸化水素 20 分処理時に最大 K/S 値を示した後, K/S 値の減少が認められる.

また, 複数のピークが観察されたことから, pPDA[I]/RC[X L]染色系においても繊維内でいくつかの酸化染料が生成していると考えられたが, この図の K/S-λ 曲線は pPDA[I]/RC[X L]/H₂O₂ 染色系で得られた曲線と明らかに異なっており, 生成した酸化染料の組成あるいは組成比が異なるものと推察された.

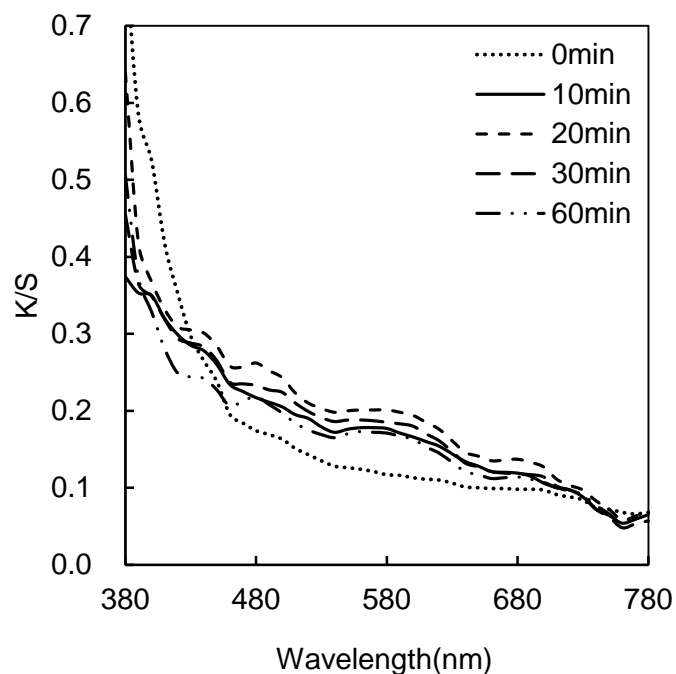


Fig.3 K/S-λ curves of wool fabrics that were dyed by pPDA/RC solution including EDTA and ascorbic acid at 30°C for 10minutes followed by treatment with hydrogen peroxide for the different times.

3.2 空気酸化による酸化

そこで、羊毛繊維中に収着している酸化染料中間体の空気(酸素)による酸化の影響について調べた。図4は pPDA[I]/pAOC[X X X V]系で 30°C, 10 分間処理を行った染色布(図1の 0min に相当)の K/S- λ 曲線の経時変化を示したものである。この図から、日数経過とともに K/S 値は増加し、染色から 240 日後には 400nm および 460nm にピーク値を示し、オレンジ色を呈した。また、この K/S- λ 曲線は図1に示された曲線と明らかに異なることがわかる。これらのことから、空気酸化では繊維中に収着している pPDA[I]と pAOC[X X X V]とはカップリング反応しないといえる。したがって、過酸化水素添加染色系での染色後に観察される表面濃度の増加は、繊維中に収着した未酸化のロイコ体での空気酸化によるものと結論できる。

ところで、図4での空気酸化により生成した着色物質(酸化染料)については、(1)pPDA[I]自己重合化合物、あるいは(2)繊維と pPDA[I]分子との反応による着色が考えられるが、詳しいことは今後検討する必要がある。

また、特記する点として過酸化水素を用いて後処理した染色布の K/S 値が、未処理羊毛布の K/S 値よりも短波長(380nm~420nm)または長波長側(700nm~780nm)で低い値を示したが、これは過酸化水素による羊毛繊維そのものの漂白によるものである。

4. 考察

ケラチン繊維中に存在する未反応の酸化染料中間体の酸化染料生成挙動を明らかにすることを目的として、羊毛繊維中にプレカーサーおよびカップラー分子をあらかじめ収着させ、その後過酸化水素

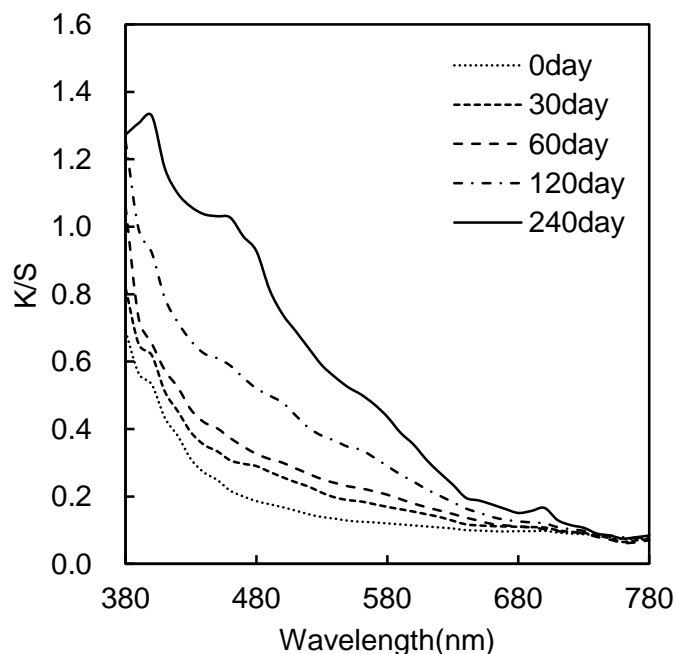


Fig.4 K/S- λ curves of the dyed wool fabrics kept for the different days at ordinary temperature and humidity in a dark room. Dyeing was carried out with pPDA/pAOC solution including EDTA and ascorbic acid at 30°C for 10 minutes.

処理をすることによる繊維内での酸化染料生成挙動を検討した。その結果、羊毛繊維中に収着しているプレカーサーおよびカップラー分子は過酸化水素の酸化により反応できることがわかった。しかし、いずれの系においても染色布はムラが現れ、染色状態が不均一であり、かつ過酸化水素同時添加染色系で得られた K/S 値と比べて低くなった。また、pPDA[I]/RC[X L]系では過酸化水素同時添加系染色系で生成する染料組成あるいは染料組成比が異なることもわかった。したがって、ケラチン繊維の染色における反応機構は、いままで酸化染料中間体が繊維内に浸透・吸着し、その後過酸化水素により酸化重合し、発色すると考えられてきたが、実際に起こっている染色機構と異なると考えられた。

そこで、実際の染毛剤組成と類似の水溶液を作成し、染着挙動について検討を行った。図 5 の写真は EDTA/アスコルビン酸添加 pPDA[I]/PAOC[X X X V]/H₂O₂ 染色系(常温)での羊毛布の吸着状況を撮影したものである。図に示したように、羊毛試料の投入直前および 30 秒経過後(図中(A))では繊維表面溶液層での発色および繊維の着色は認められない。その後、時間経過とともに繊維の着色が見られ酸化重合反応が進行していることがわかる。図中(B)に示した 10 分経過後試料では、繊維近傍の溶液に明らかな着色が認められ、溶液/繊維界面で生成した酸化染料が溶液中にも拡散し始めていることがわかる。このように過酸化水素添加染色系では、染色初期(30 秒以内)を除いて染色時間とともに界面接触重合反応が進行し、生成した酸化染料は繊維内へ浸透あるいは溶液内に拡散するように挙動しているものと云える。

したがって、図 5(B)のように生成した染料が溶液中に拡散し始める時点では、生成染料が繊維表面を飽和していると考えられ、未反応の酸化染料中間体が繊維内に侵入することは難しいように考えられる。すなわち、酸化染料中間体が繊維内に浸透するのは、間違いなく酸化染料中間体が繊維表面に吸着する試料投入直後および染色初期段階であると考えられる。この染色初期時間帯を浴液/繊維界面のタイムラグとも考えられるが、過酸化水素と繊維との界面接触反応は容易に進行することから、酸化重合反応はこの段階で反応は進行していると考えられる。したがって、染浴に繊維を投入した染色直後および染色初期段階では、繊維と染色溶液が接触した瞬間に過酸化水素の分解と染料中間体の繊維への浸透が同時に起こっていると推察することができる。また、試料投入直後および染色初期段階

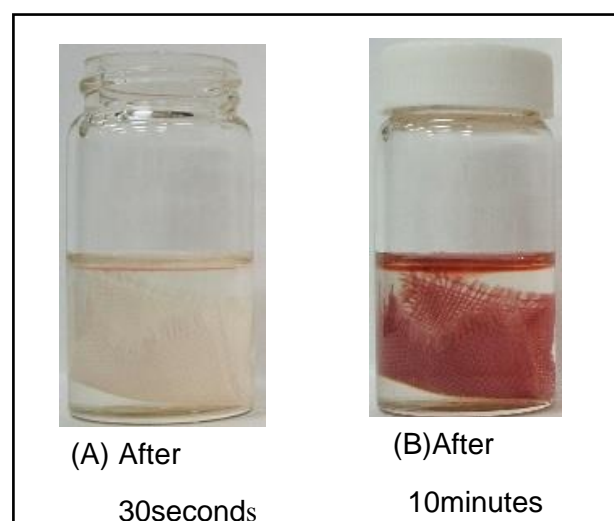


Fig.5 The time-course of changes in the dye solution and on the wool fabrics during immersing in pPDA/pAOC solution including EDTA and ascorbic acid at room temperature.

において繊維内に侵入することができた染料中間体は量的にわずかであり、繊維中に収着した染料中間体の反応は染色時の発色にはほとんど影響を与えていないと考えられる。これらのことから、酸化染料中間体の繊維内への浸透・吸着は、酸化染料染色の主たる染色機構ではなく、副次的な染色機構と捉えるべきだと考えられる。

5. 結論

ケラチン繊維中に存在する未反応の酸化染料中間体の酸化染料生成挙動を明らかにすることを目的として、羊毛繊維中にプレカーサーおよびカップラー分子をあらかじめ収着させ、その後過酸化水素で処理することにより反応することによる繊維中での酸化染料生成挙動を検討した。その結果、羊毛繊維中に収着したプレカーサーおよびカップラー分子は羊毛繊維中で過酸化水素の酸化により反応することがわかった。しかし、染色布はいずれもムラとなり、染色状態が不均一であった。さらに過酸化水素添加同時染色系での染着量と比べいずれも低くなった。また、酸化染料中間体の組み合わせによっては、繊維中で酸化重合反応により生成した酸化染料の組成あるいは組成比が異なることがわかった。

以上の結果から、ケラチン繊維の酸化染料による染色では、染色初期に未反応の酸化染料中間体の浸透・吸着の染色機構が副次的に起こっていることが明らかになったが、染料初期段階に繊維内に浸透・吸着した染料中間体は量的にわずかであるため、酸化染料染色における染色時の発色にほとんど影響を及ぼしていないと考えられた。

第 2 節 羊毛繊維の酸化染料染色における細胞膜複合体の役割

1. 緒言

ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構や染着領域に関する知見を得ることを目的として羊毛繊維中にプレカーサーおよびカップラー分子をあらかじめ収着させ、その後過酸化水素で処理することにより反応することによる繊維中での酸化染料生成挙動を検討した。その結果、羊毛繊維中に収着したプレカーサーおよびカップラー分子は羊毛繊維中で過酸化水素の酸化により反応することがわかった。しかし、染色布はいずれもムラとなり、染色状態が不均一であった。さらに過酸化水素添加同時染色系での染着量と比べいずれも低くなった。また、酸化染料中間体の組み合わせによっては、繊維中で酸化重合反応により生成した酸化染料の組成あるいは組成比が異なることがわかった。

以上の結果から、酸化染料中間体が繊維内に浸透・吸着し、その後過酸化水素により酸化重合し、発色するという今まで考えられてきたケラチン繊維への染着機構と異なると考えられた。また、実際の染毛剤組成と類似の水溶液を作成し、染着挙動について検討を行った結果、酸化重合反応が染液／繊維界面で進行し、生成した酸化染料前駆体(ロイコ体)あるいは発色酸化染料(酸化体)が繊維内に浸透しているように思われた。そのため、ケラチン繊維の酸化染料による染色では、繊維表面での界面接触重合反応によって生成したロイコ体あるいは酸化体が繊維内に浸透・吸着することが主たる染色機構ではあるが、染色初期に未反応の酸化染料中間体の浸透・吸着の副次的な染色機構が並列して起きていると結論付けた。また、染料初期段階に繊維内に浸透・吸着した染料中間体は量的にわずかであるため、酸化染料染色における染色時の発色にほとんど影響を及ぼしていないと考えられた。

しかしながら、ケラチン繊維の酸化染料染色における主たる染着機構および染着領域についてまだ不明なままである。そこで、第 2 節ではケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構および染着領域に関する知見を得ることを目的として、ケラチン繊維以外の繊維に対する染色性、および羊毛繊維の構成組織の構造、特に、ここでは細胞膜複合体(CMC)の役割に着目し、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。その他の繊維試料には、ポリエステル、絹、アクリル、レーヨン、羊毛、ナイロン、綿繊維で構成された多織交織布を水洗いして使用した。

コレテックス細胞は、高速回転衝撃型粉砕器 P-14 ロータピスピードミルにより機械的に粉砕することによって作製した、ただし、実験にはクチクル細胞等の分離は行わず混合物状で用いた。

2.2 試薬

酸化染料中間体はパラアミノフェノール(pAP)[XVIII]、パラフェニレンジアミン(pPDA)[I]、ジアミノトルエン二塩酸塩(pAT)[XI]、パラアミノオクトクレゾール(pAOC)[XXXV]を使用した。

その他、25%アンモニア水、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)、L(+)-アスコルビン酸、過酸化水素、炭酸アンモニウム(炭酸アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物)、

98 - 99%蟻酸は市販試薬 1 級あるいは特級を使用した。

2.3 蟻酸処理

羊毛布を 98 - 99%蟻酸を用いて浴比 1 : 500 となるように浸漬し、常温で 1~4 日間、ゆっくり攪拌させながら、処理した。処理後、イオン交換水で数回洗浄し、さらに蒸留水に 1 日浸漬放置した後、脱水、乾燥した。

2.4 染色方法

染色は、以下に示す 3 種の方法により行った。

A 法 : pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系のいずれの系においてもそれぞれの濃度が 0.01mol/L となるように蒸留水 100ml に溶解した。溶液の pH は、各系ともに 25%アンモニア水により pH10 に調整した後、3 日間常温放置し溶存酵素により酸化重合させた酸化染料の溶液を染料溶液として使用した。染色は 100ml のフラスコに 20mL の染色溶液をいれ、ウォーターバスで 30°C に調温した。その後、沸騰水で膨潤させた羊毛試料 0.5g をフラスコに投入し、静置状態で 30 分間浸漬処理を行った。染色後は試料を蒸留水で 1 分間洗浄し、再び 1 分間蒸留水で洗浄した後、常温で自然乾燥させた。

B 法 : pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系のいずれの系においても、I 液として、プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol, 25%アンモニア水を 4 ml 加え、蒸留水で全容積を 100ml とすることで調整した。II 液には、3.6%過酸化水素溶液を用いた。染色直前に I 液と II 液を等量混合し染色溶液とした。各混合溶液の pH は特に調節していなかったが、pH10.1~pH10.4 の範囲であった。染色は混合染色溶液を用いること以外は A 法に準じて行った。

C 法 : pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系のいずれにも、プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol, EDTA0.001mol, L(+)アスコルビン酸 0.002mol を加え、全体積をあらかじめアンモニア水で pH9.95 に調整した炭酸アンモニア水溶液(炭酸アンモニア換算濃度:0.1mol/L)で 100ml とした。II 液には高濃度の 5.25%過酸化水溶液を使用した。B 法と同様に染色直前に I 液と II 液を等量混合後、その pH を 9.95 となるようにアンモニア水により調整したものを染色溶液とした。染色は B 法に準じた。

2.5 表面染料濃度の測定方法

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) を用いて染色表面の反射率を測定し、Kubelka-Munk 関数により表面濃度を表す K/S 値を求め、その最大吸収波長での値で示した。

3. 結果と考察

3.1 A, B, C 法による羊毛布の染色

まず、溶液状態の異なる染色溶液を用いた場合の羊毛繊維への染色について調べた。図 1 は A 法, B 法, C 法の染色方法で染色した羊毛布表面反射率より求めた K/S-波長(λ)曲線である。

この図から、明らかなように、すべての組み合わせについて、いずれの染色方法でも羊毛繊維の染

色は可能であることがわかる。さらに、いずれの系の染色でも A 法, B 法, C 法で得られた染色試料の K/S- λ 曲線の形は一致しており, 最大ピーク値が同一波長であることが確認できる。それぞれの系で得られたスペクトルの最大吸収波長は pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系で 480nm, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系で 520nm, pAT[X I]/pAOC[X X X V]系で 520nm である。つまり, いずれの染色法においても酸化によって酸化によって反応染着した染料は同一構造のものであると考えられる。さらに, これまでの研究[7,10]によれば, いずれの系においても二環体である染料が合成され, pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系では 2-アミノ-5-メチルインドフェノール[X C], pPDA[I]/pAOC[X X X V]系では 2-アミノ-5-メチルインドアニリン[X C I]および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系では 2-アミノ-5,6'-メチルインドアニリン[L X X X VIII]であると考えられる(図 2)。

3.2 各種繊維に対する染色性

続いて, 羊毛繊維以外の繊維に対する酸化染料の染色性について検討した。

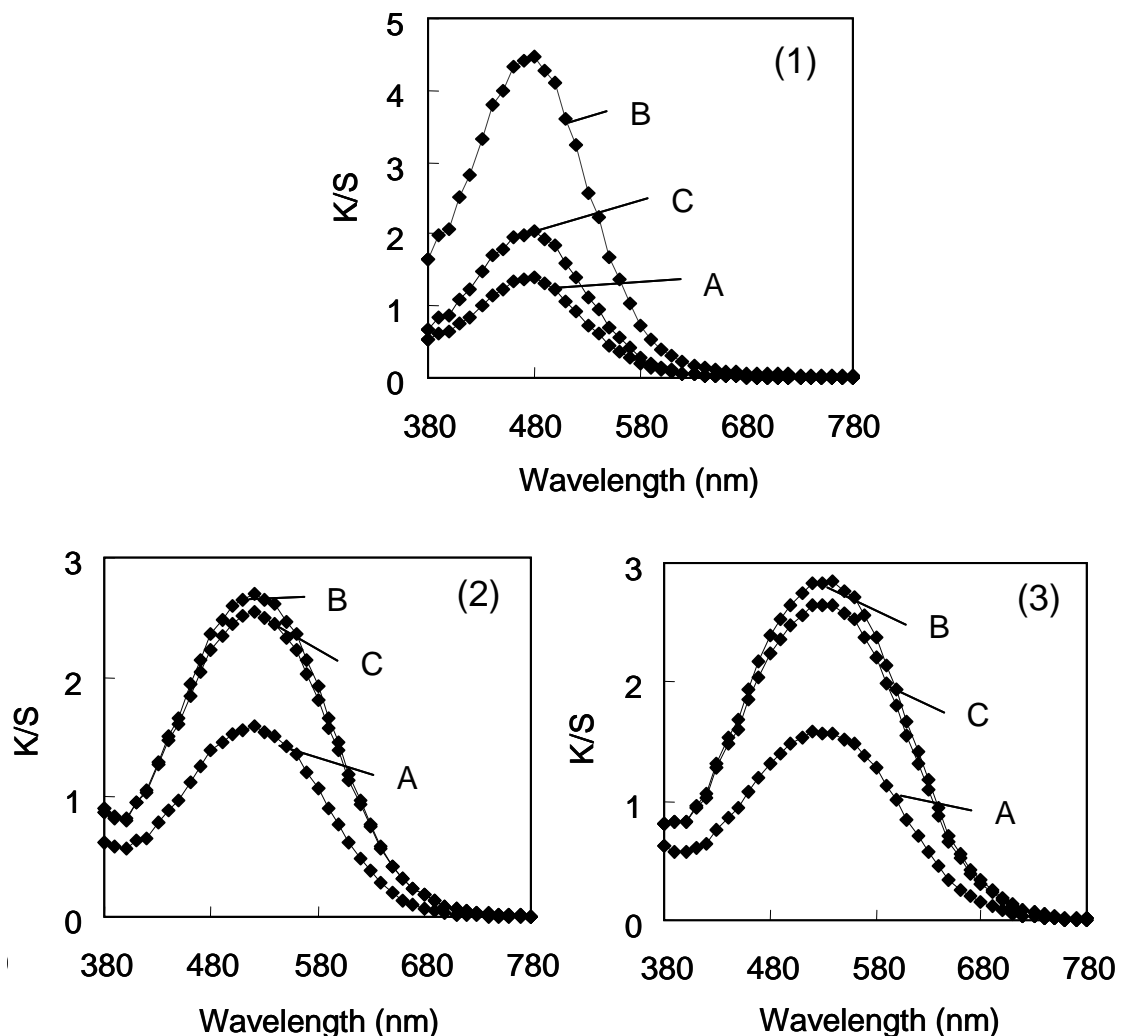


Fig.1 Plots of K/S versus wavelength for the wool fabrics dyed at 30°C for 30min using the dyeing conditions A, B, and C. A: dyeing condition A, B: dyeing condition B, C: dyeing condition C. (1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

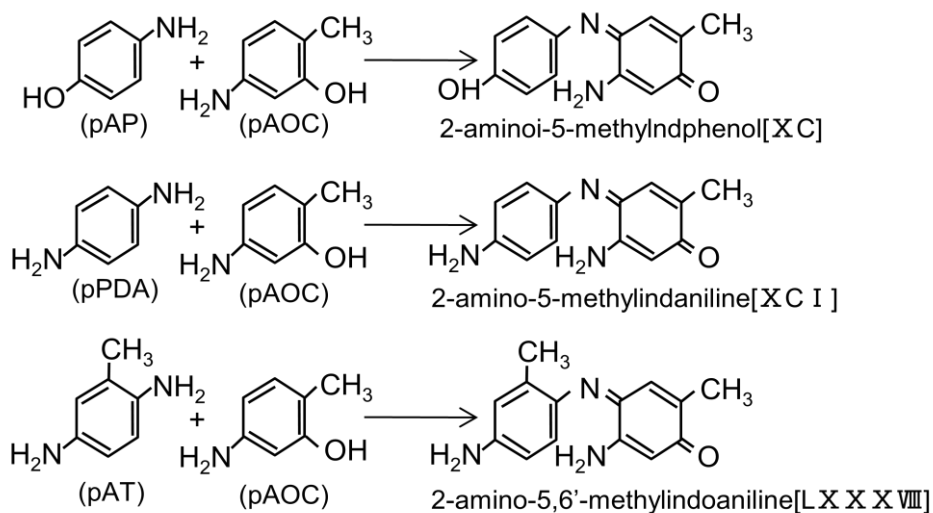


Fig.2 Indo dyes formed in oxidative

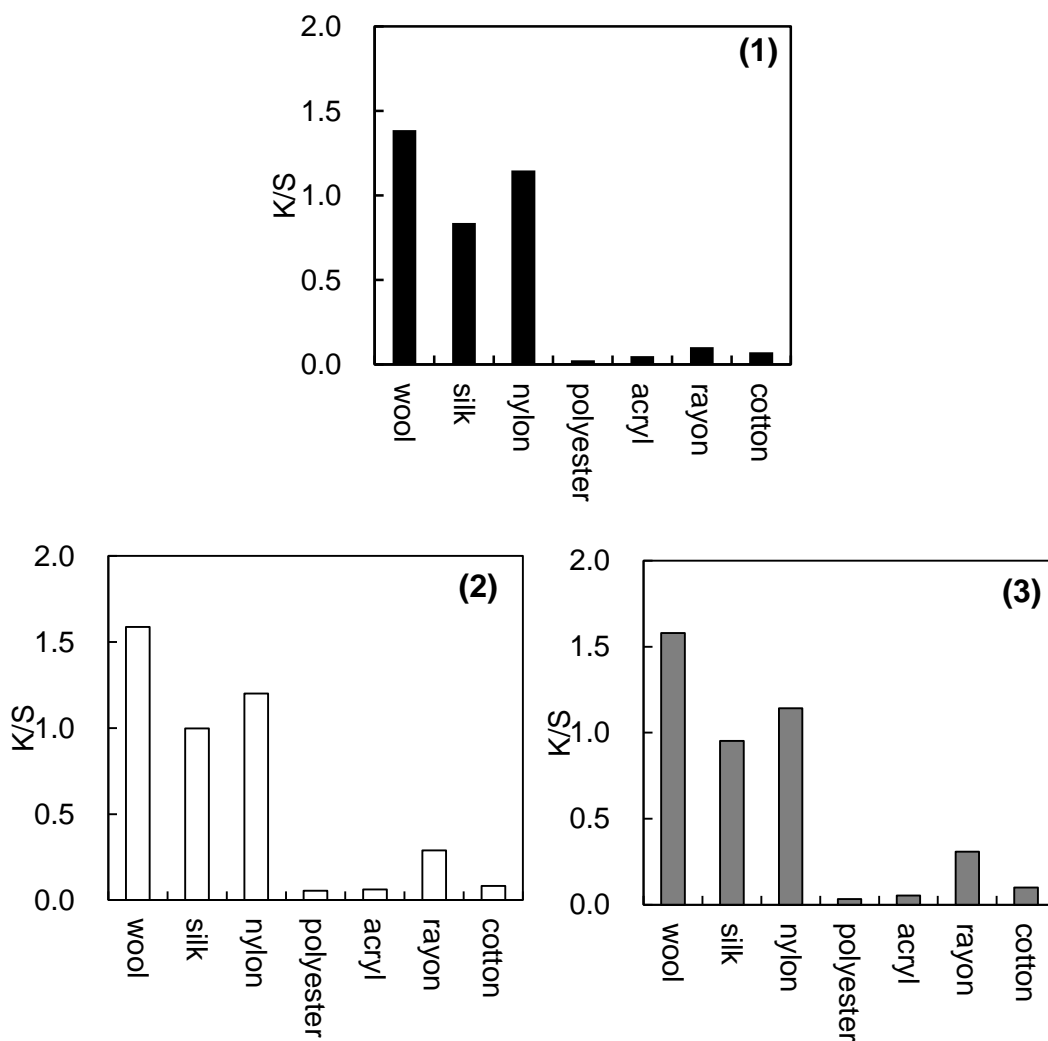


Fig.3 Dye uptake of seven different fabrics dyed at 30°C for 30min using the dyeing condition A.

(1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

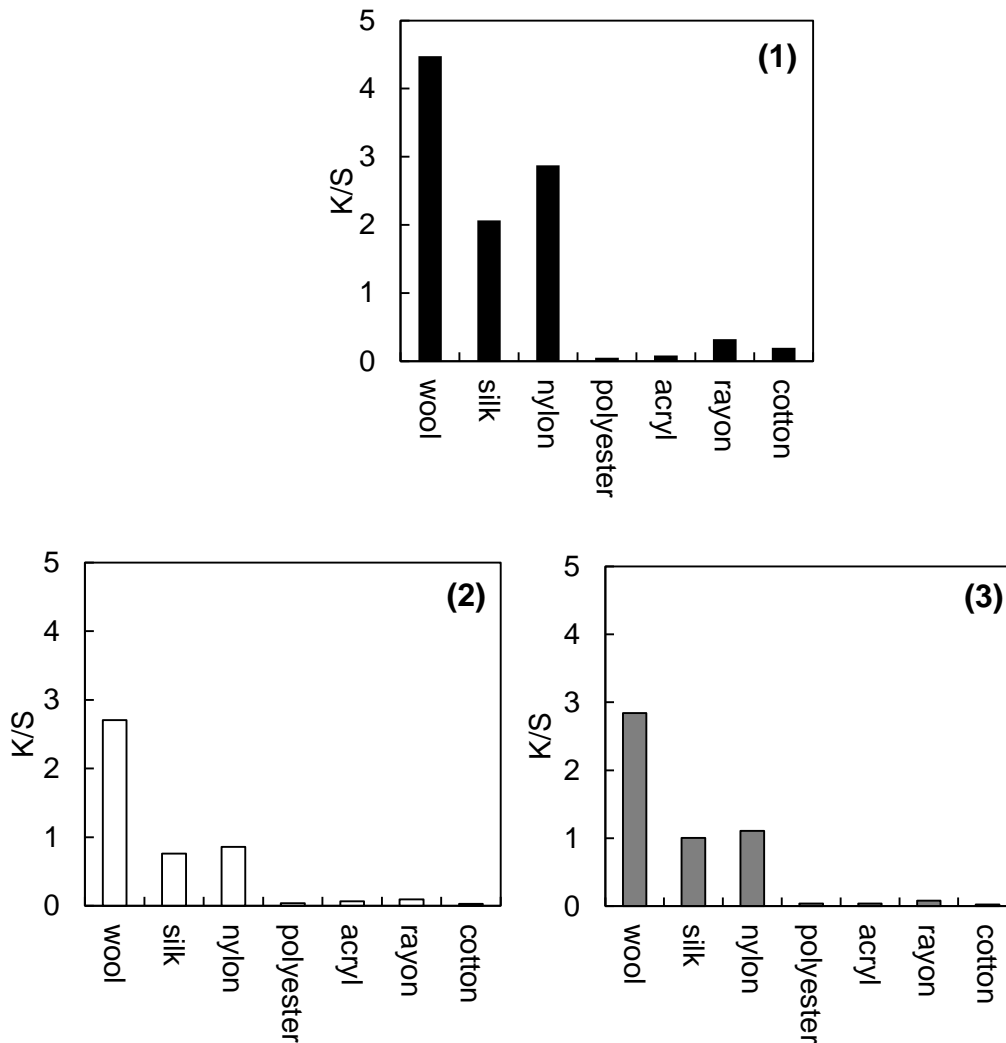


Fig.4 Dye uptake of seven different fabrics dyed at 30°C for 30min using the dyeing condition B.

(1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

図 3 は各繊維に対する pAP[XVIII]/pAOC[XXXV]系, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系の A 法により 30°C, 30 分間染色した時の最大 K/S 値を示した。

まず, pAP/pAOC 系での染色であるが, 主に羊毛, 絹, ナイロンのポリアミド系繊維に染まり, レーヨン, 綿のセルロース系繊維にはわずかに染まるが, アクリル, ポリエステルの合成繊維はほとんど染まらないことがわかる。

また, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系のいずれの染色においてもレーヨンが高い K/S 値を示すことを除いて pAP[XVIII]/pAOC[XXXV]系とほぼ同様の結果が得られた。

次に, B 法による pAP[XVIII]/pAOC[XXXV]系, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系の 30°C, 30 分染色の各種繊維の最大 K/S 値を図 4 に示す。この図から, いずれの系による染色結果においても羊毛・絹・ナイロンのポリアミド系繊維は染着しており, A 法とほぼ同

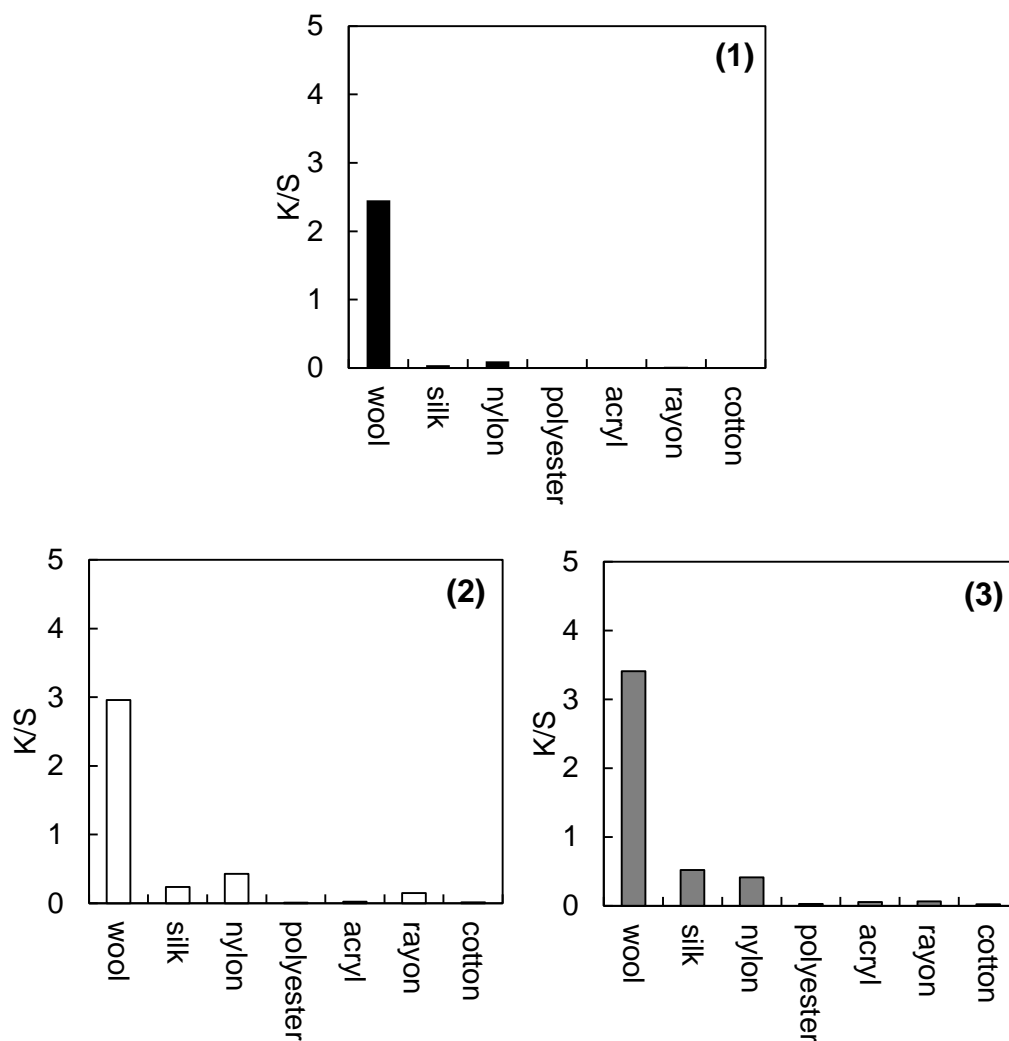


Fig.5 Dye uptake of seven different fabrics dyed at 30°C for 30min using the dyeing condition C.

(1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

じ傾向が見られたが、レーヨン、綿のセルロース系繊維はほとんど染まらない結果が得られた。また、pAT[X I] / pAOC[X X X V]系の染色結果においても pPDA[I] /pAOC[X X X V] 系と同様の結果が得られた。

このように、溶液中での酸化重合反応が進行し酸化染料が存在する染色では、ポリアミド系繊維はよく染着されており、酸化重合により生成した酸化染料は羊毛繊維以外に絹およびナイロンに対しても親和性があるといえる。しかし、綿やレーヨンに対しては酸化染料の分子量が低いいため親和力が小さく、収着されるが染着しないと考えられる。さらに、ポリエステルやアクリルでは、これらの繊維の Tg が高く、酸化染料の分子量が小さいといえども、ガラス状態では繊維内部に浸透することができないと考えられた。

ところが、C 法による pAP[X VIII] / pAOC[X X X V]系, pPDA[I] /pAOC[X X X V]系および pAT[X I] / pAOC[X X X V]系の 30°C, 30 分染色では、図 5 に示したように、pPDA[I] /pAOC[X X X V]

系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系でナイロンおよび絹がわずかに染着していることが認められるものの、羊毛繊維以外の繊維は全く染着していないことがわかる。

3.3 C 法での羊毛繊維の染色挙動

A 法, B 法では溶液が着色しているため染着の様子を観察することは困難であるが, C 法での染色溶液は無色であるため, 発色の様子を観察することは可能である。

図 6 は羊毛布を EDTA/アスコルビン酸含有 pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系溶液で浸漬し, 常温で放置した際の着色挙動を写真撮影したものである。左の試料ビンには溶液のみ, 右のそれは羊毛布を入れたものである。

この図を詳しく観察したところ, 染色開始 5 分後では溶液どちらも変化していないが, 羊毛布はほんのり紫色に変化し始めている。染色 10 分後, 羊毛布は布全体が紫色に着色されるが, よく観察すると布目がより濃く着色していることがわかる。その後時間経過とともに布を構成している糸が濃く着色されている様子が観察できるが, 布端の撚りがほぐれた糸では色目は薄く, 濃く見えている部分は繊維間の溶液中にある染料によるものであることがわかる。

一方, 溶液の変化であるが, ブランク溶液は既に述べたように, 空気と接触する界面で着色が認められるのみであるが, 布を含む溶液では, 羊毛布に接触している溶液が着色しており, 羊毛布表面付近以外の溶液部分では 30 分経過後も溶液に変化がなく, 溶液中では染料は合成されていないことがわ

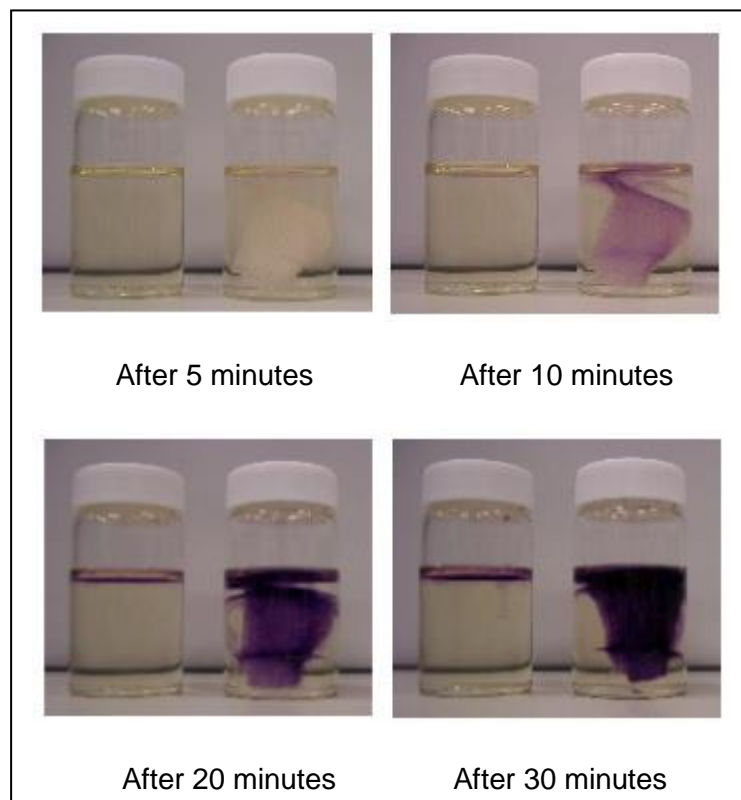


Fig. 6 The time-dependent change of samples of dye solution and wool fabric dyed at 30°C using the dyeing condition C.

かる。さらに詳しく観察すると、布表面付近に重合した染料が溶液中に拡散することを示すかのように、染料が繊維から沸き立つように溶液中に流れ出ている様子が観察できる。

一方、絹、ナイロン、アクリルを浸漬した染色溶液では、試料布が染着する様子は全く確認されなかった。しかし、図 5 に示したように、ナイロンや絹は若干の染着が得られている。染色試料は染浴より取り出した時点では溶液中で観察したように無色であったが、水洗いし、自然乾燥している間に発色することを確認した。この現象は、染色溶液に含まれる成分の一部が繊維内に浸透し、還元剤等の作用により酸化重合反応が抑制されているために発色しなかったが、水洗いにより還元剤の一部が脱着したことによって酸化反応が進み発色したものと考えられる。

以上の結果を総合すると、pAP[XVIII]/pAOC[XXXXV]系、pPDA[I]/pAOC[XXXXV]系およびpAT[XI]/pAOC[XXXXV]系のいずれも、A法では、主に染浴中で酸化重合した染料が浸透吸着したことによる染色であるが、C法では、羊毛繊維と接触することにより酸化重合反応が進み繊維が染着される。すなわち、酸化染色機構の過程に液/固界面反応が含まれていると考えられる。したがって、B法での染色には、重合酸化染料の染着だけでなくC法での染色と同様の酸化反応による染着も含ま

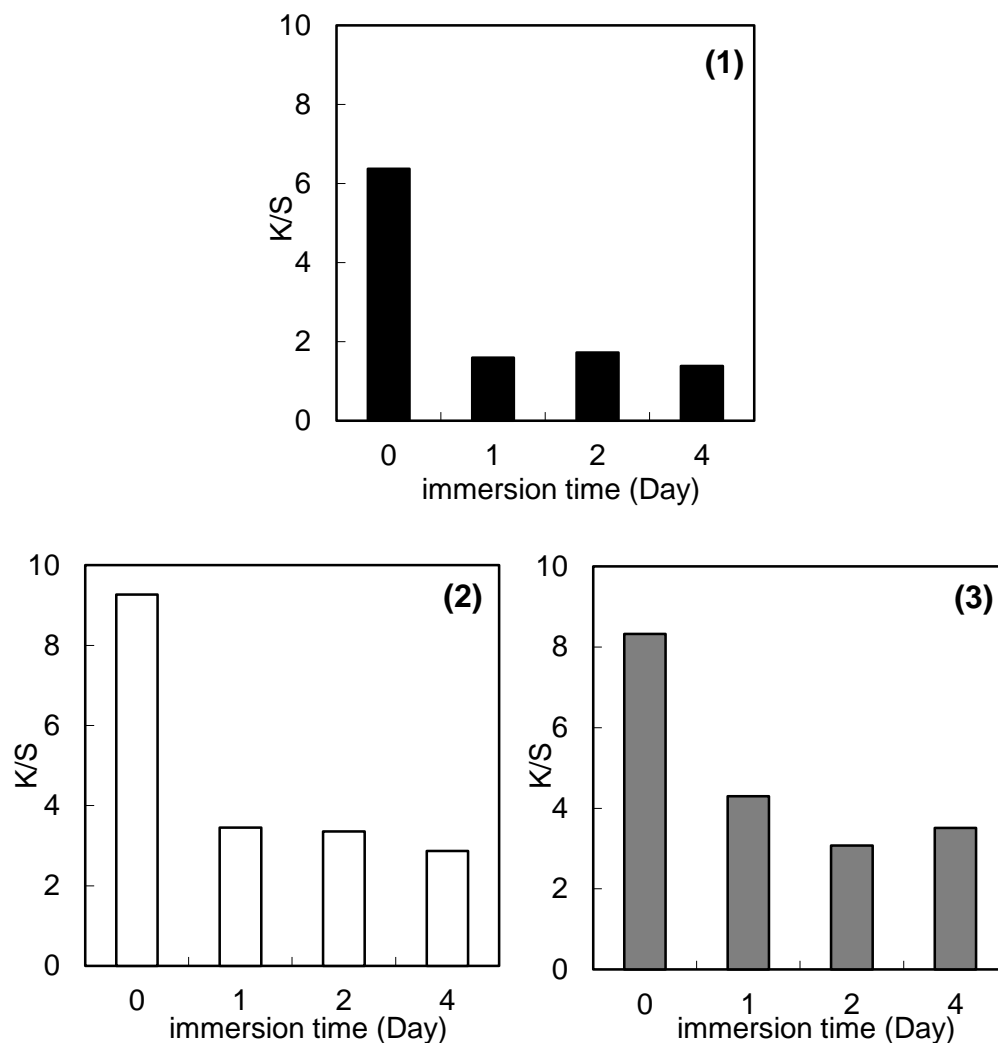


Fig.7 Dye uptake of formic acid-treated wool fabrics dyed at 30°C for 30min using the dyeing condition B. (1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

れていることになる。

3.4 ギ酸処理羊毛布の染色性

C 法による染色では、羊毛繊維のみが染色され、その染色は繊維と接触することにより酸化重合反応が進むことから、酸化染料中間体の酸化重合反応に羊毛繊維の固有構成性成分が深く関与していることが示唆される。

羊毛の染色では、染料のイオン性、疎水性等の特性により見かけの吸着挙動は異なるが、染料の繊維内部への初期浸透拡散には、クチクル間の CMC が深く関与していることは広く知られている[5,6]。したがって、酸化染色系においても酸化染料中間や酸化染料反応物も同様の機構で羊毛繊維内部に浸透するものと考えられる。

また、CMC は有機酸であるギ酸や有機溶媒であるアルコールで処理することによって CMC の構成成分である非ケラチンタンパク質や脂質が抽出され、CMC の構造を崩れることはすでによく知られた事実である[11-13]。

そこで、本実験においてはギ酸を用いて CMC の構造を変化させ、改質された繊維への染着性を調

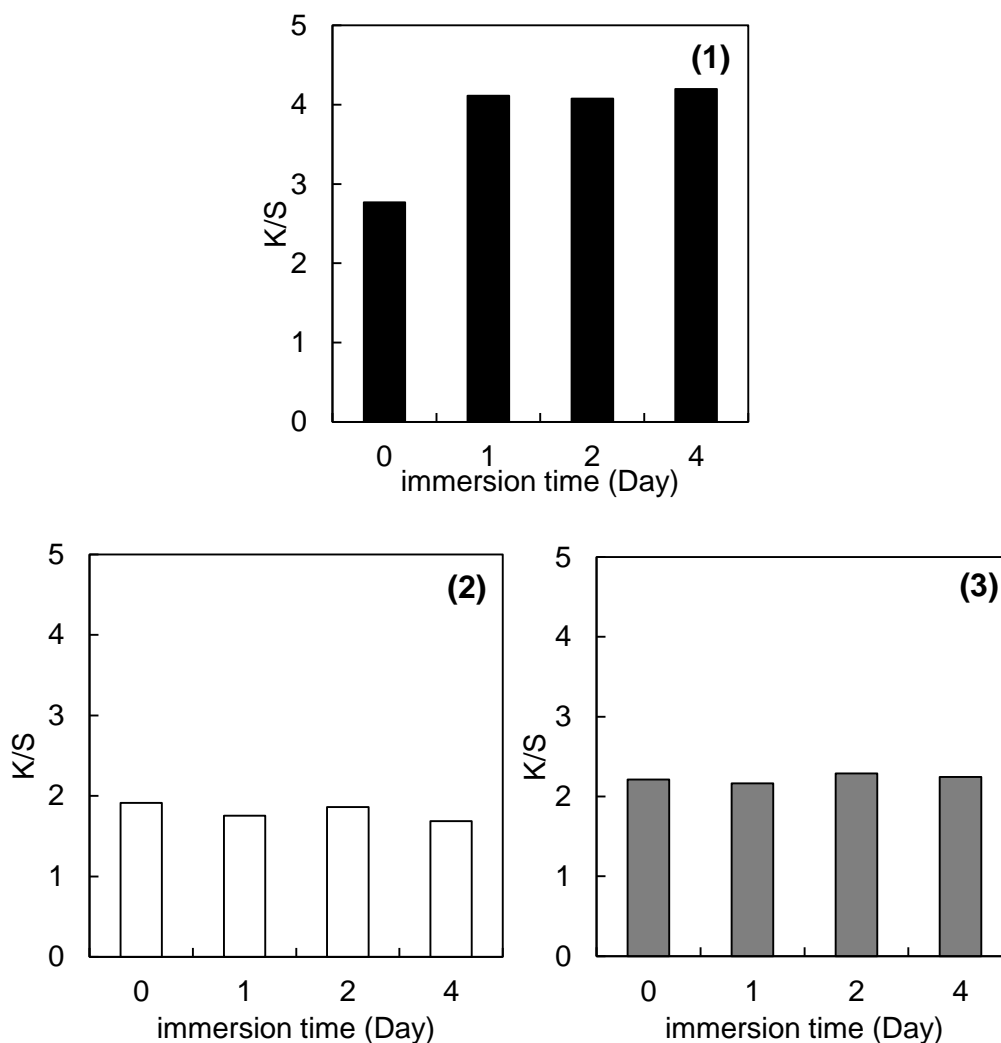


Fig.8 Dye uptake of formic acid-treated wool fabrics dyed at 30°C for 30min using the dyeing condition A. (1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

べることから酸化染料を用いた染色に対する CMC の影響について検討した。

図 7 は未処理羊毛布と所定時間ギ酸処理したギ酸羊毛布を C 法により pAP[XVIII]/pAOC[XXXV]系, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系で 30°C, 30 分間染色した時の K/S 値を示した図である。pAP[XVIII]/pAOC[XXXV]系, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系のいずれにおいても, 未処理羊毛布と比べてすべてのギ酸処理羊毛布の K/S 値は低下することがわかる。

また, ギ酸処理は 1 日~4 日のギ酸処理羊毛布については K/S 値がほとんど変わらない結果が得られた。これらの結果から, 羊毛繊維の酸化染料染色には繊維構成組織である CMC 領域が深く関与していることがわかる。

ところで, 染着量が低下する要因を挙げると, (1)CMC の構成成分の抽出に伴う構造変化により酸化染料の有効染着領域が消滅した, (2)酸化重合反応の触媒として作用する反応因子(CMC 構成成分)が抽出により除去されたことが考えられる。

そこで, (1)の要因を確かめるためにすべての染色系で A 法による未処理羊毛布とギ酸処理羊毛布を 30°C, 30 分染色を試み, その結果を図 8 に示した。

この図から, pAP[XVIII]/pAOC[XXXV]系においては, 未処理羊毛布に比べギ酸処理羊毛布の K/S 値が増大することが, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系では, 未処理羊毛布に比べて若干 K/S 値が低下気味であるがほとんど変わらないことがわかる。これらの結果から, 染着低下の原因が CMC の抽出によって, 染着領域(座席)が消滅したことによるものではないことがわかる。

3.5 コルテックス細胞の染色性

実際に使用したコルテックス細胞は, 図 9 の光学顕微鏡写真で見られる紡錘状の形をしたものである。この写真には, 未分割の繊維片やクチクル細胞なども見ることができ, 粉末は各構成組織成分の

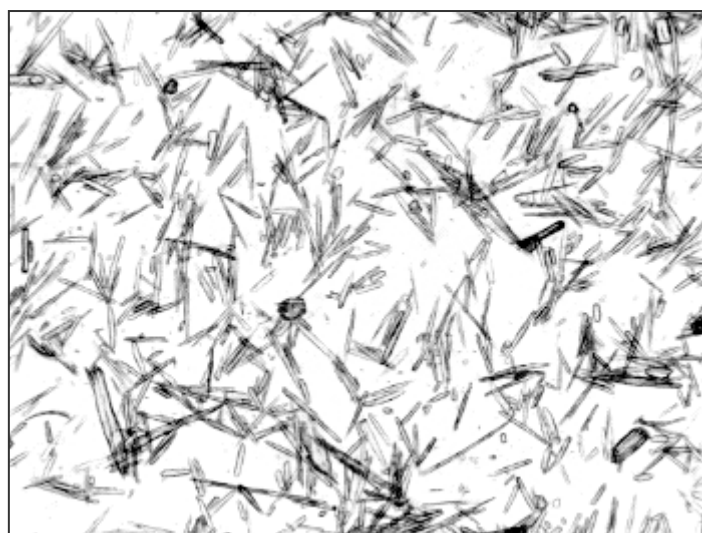


Fig.9 Photograph of cell fragments of wool mechanically pulverized by a Rotary Mill P-12 (FRITSCH, Germany)

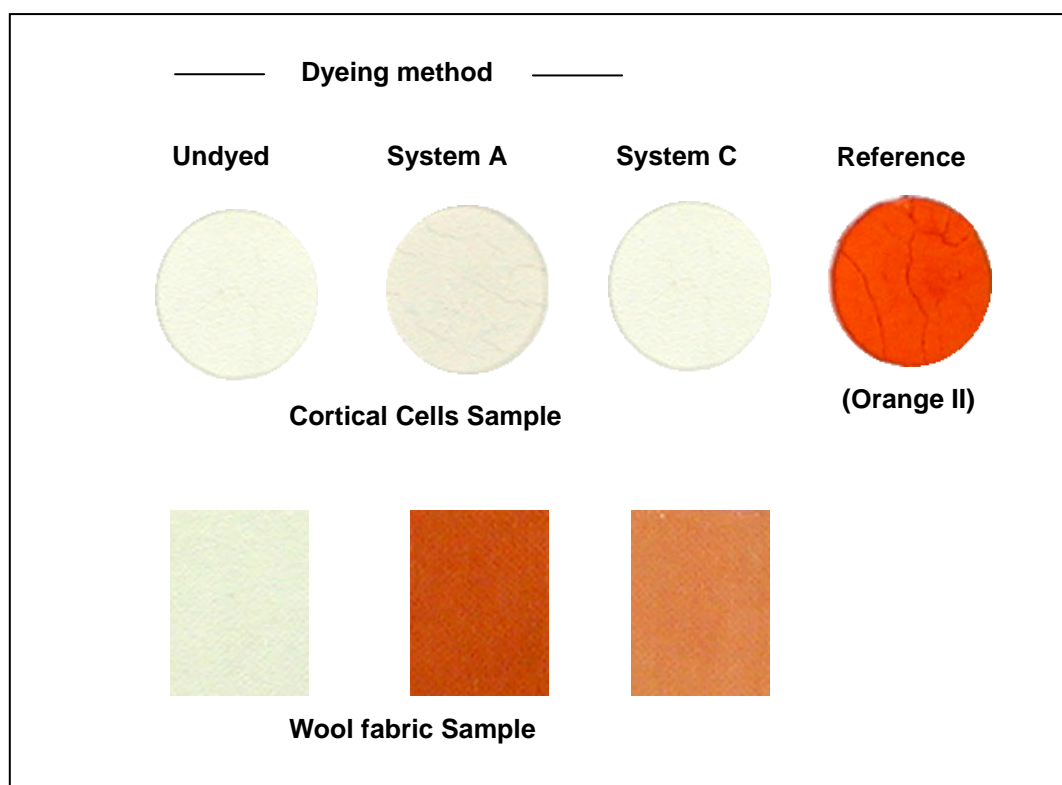


Fig.10 Samples of wool Powder and fabric dyed at 30°C for 30min using the dyeing conditions A and C

混合体である。

図 10 はこの粉末と羊毛布とを pAP[XVIII]/pAOC[XXXXV]系で A 法および C 法により 30°C, 30 分間染色した結果を表したものである。この図には比較のため酸性染料である Orange II (pH4.2)で染色した粉末試料も載せたが、粉末は濃い赤橙色に着色しており、コルテックス細胞の染着性は粉末化による影響はないと考えられる。

そこで、酸化染料での染色であるが、いずれの染色法によってもすでに示したように羊毛布は橙色に染色されているのに対して、粉末試料は、A 法では粉末集合体としてわずかな着色が認められるが、C 法による染色では、全く着色がされていないことが確認できる。すなわち、コルテックス細胞そのものは酸化染料では染色されないと考えることができる。

結果は省くが、pPDA[I]/pAOC[XXXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXXV]系についても pAP[XVIII]/pAOC[XXXXV]系と同様に粉末は酸化染料では染色されないとする結果が得られた。すなわち、本実験で用いた A 法および C 法の染色条件下では、いずれの染色系においてもコルテックス細胞には染着しないことから、酸化染料は主に CMC 領域に染着していると結論することができる。

したがって、CMC の改質にともなう染着量低下の原因は、酸化重合反応の触媒として作用する反応因子(CMC 構成成分)が抽出とともに除去されたことが関与しているものと考えられる。

4. 結論

本節ではケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構や染着領域に関する知見を得ることを目的として、ケラチン繊維以外の繊維に対する染色性および羊毛繊維に対する酸化染料を用いた染色における羊毛繊維の CMC の構造変化の影響について検討した。

EDTA とアスコルビン酸を添加した染色系(C 法)で染色した結果、羊毛繊維以外の繊維は染色されないことを見出し、羊毛繊維に対する酸化染料の染色は羊毛繊維の固有の組織構成が関与することが示唆された。そこで、染料等の浸透経路として役割を果たす CMC の改質の影響を検討した結果、ギ酸処理により CMC を改質した繊維の染着量は低下することがわかった。また、繊維により分画したコルテックス細胞は酸化染料により染色されないことも見出された。

以上の結果から、羊毛繊維への酸化染料の染着にとって CMC は酸化染料の染着領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

したがって、ケラチン繊維に対する酸化染料の染色機構は、酸化重合反応が染液／繊維界面で進行し、生成したロイコ体あるいは酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されることが主たる機構であると考えられた。

第3節 羊毛繊維の酸化染料染色における酸化重合化合物の浸透メカニズム

1. 緒言

ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構および染着領域に関する知見を得ることを目的として、ケラチン繊維以外の繊維に対する染色性、および羊毛繊維の染色に対する羊毛繊維の構成組織、特に細胞膜複合体の構成成分の影響について検討した。その結果、アスコルビン酸とEDTAを添加した染色系(C法)で染色した場合、羊毛繊維以外の繊維は染色されなかった。したがって、羊毛繊維に対する酸化染料の染色は羊毛繊維の固有の組織構成が関与することが示唆された。そこで、染料等の浸透経路として役割を果たすCMCの改質の影響を検討した結果、ギ酸処理によりCMCを改質した繊維の染着量は低下することがわかった。また、繊維により分画したコルテックス細胞は酸化染料により染色されないことも見出された。

以上の結果から、羊毛繊維への酸化染料の染着にとってCMCは酸化染料の染着領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。また、羊毛繊維に対する酸化染料の染着機構は、酸化重合反応が染液／繊維界面で進行し、生成された無色のロイコ体あるいは有色の酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されることを明らかにした。

ところで、未だ明確でない酸化・染着過程に関する知見としては、繊維内に浸透する酸化重合物が無色のロイコ体であるか、あるいは有色の酸化体であるかである。これまでの報告[14]では、生成したロイコ染料は直ちに酸化され酸化染料となると考えられていることから、上記の染着モデルに従えば、ロイコ体は繊維表面層で酸化され酸化した酸化染料が繊維内に浸透染着するとした染着メカニズムが考えられる。しかし、繊維内に酸化されずに収着したロイコ体が存在し、ロイコ体として繊維内に浸透し繊維内部で酸化され酸化染料となるとした染着メカニズムも考えられる。もし繊維内に酸化されずに収着した無色のロイコ体が存在するとすれば、有色の酸化染料に酸化されたときに染色サンプルの色濃度(K/S値)が染色直後の値よりも高くなると考えられる。

そこで、第3節では、繊維内に浸透する酸化重合物がロイコ体である(浸透・酸化過程)か、酸化体(酸化・浸透過程)であるかを明らかにすることを目的とし、プレカーサーとしてパラフェニレンジアミン(pPDA)[I]をカップラーとしてパラアミノオルトクレゾール(pAOC)[X X X V]とレゾルシン(RC)[X L]を用いて、各組み合わせにより染色した染色試料のK/S-波長曲線の経時変化について検討することとした。

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

酸化染料中間体はパラフェニレンジアミン(pPDA)[I], パラアミノオクトクレゾール(pAOC)[X X X V], レゾルシーノ(RC)[XL]を使用した. その他, 25%アンモニア水, エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA), L(+)アスコルビン酸, 30%過酸化水素, 炭酸アンモニウム(炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物), は市販試薬 1 級あるいは特級を使用した.

2.3 染色方法

pPDA[I]単独系, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pPDA[I]/RC[XL]系のいずれの染色においても I 液として, プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol 精秤し, それに 0.001mol EDTA とアスコルビン酸 0.002mol を加え, pH10.0 に調整した 0.1mol/L 炭酸アンモニア水溶液で全容積を 100ml にした. II 液には 4.5%の過酸化水溶液を用いた. I 液と II 液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 25%アンモニア水を用いて 10.0 に調整した. 染色は 100ml のフラスコを用いて静置状態で浴比 40:1, 30°C, 30 分処理を行った. 各試料 1 枚をチャック付袋に入れ, 暗所, 恒温恒室で保管し, 測定する日のみ試料を取り出して測定を行った.

2.4 表面染料濃度の測定方法

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) を用いて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示した. 測定は 10 日ごとに行い, 最長を 240 日とした.

3. 結果と考察

3.1 二環体形成染色系

二環体酸化染料のみを形成する pPDA[I]/pAOC[X X X V]系について, EDTA/アスコルビン酸添加染色システムにより染色した染色布の K/S- λ 曲線の経時変化を図 1 に示す. 図 1 では, 染色時間を 5,10,15 および 30 分とした染色サンプルの K/S- λ 曲線の保管時間にもなう変化を示している.

10 分染色サンプルにおいて, 10 日間経過したサンプルの K/S 値が染色直後のサンプルのそれに比べ若干増加しているように見受けられるものの, その後は低下するとした結果が得られたが, その他の染色サンプルでは, いずれも経過時間とともに明らかに低下する結果となった. このことは, この染色システムでは繊維中に未酸化状態の酸化重合体 (ロイコ体あるいは未反応の酸化中間体) は存在していないと考えられる.

3.2 多環体形成染色系

pPDA[I]単独系および pPDA[I]/RC[XL]の組み合わせの場合, 二環体だけでなく三環体またはそれ以上の多環体酸化染料を生成することは既によく知られている[8,9]. したがって, その組成比により染色布の色は異なることなる. 図 2 に pPDA[I]単独系および pPDA[I]/RC [XL]系について EDTA/アスコルビン酸添加染色システムにより 5 分から 60 分間染色した染色布の K/S- λ 曲線を示す.

いずれの染色系においても, 5 分間染色した布の曲線と 60 分間染色した布のそれとはピーク値が一致しており, 染色時間が長くなってもほぼ同じ染料組成で染色されていることがわかる. すなわち, 少なくとも染色 60 分間までは, 繊維表面層で過酸化水素により酸化重合される染料は同一構造の染料であるといえる.

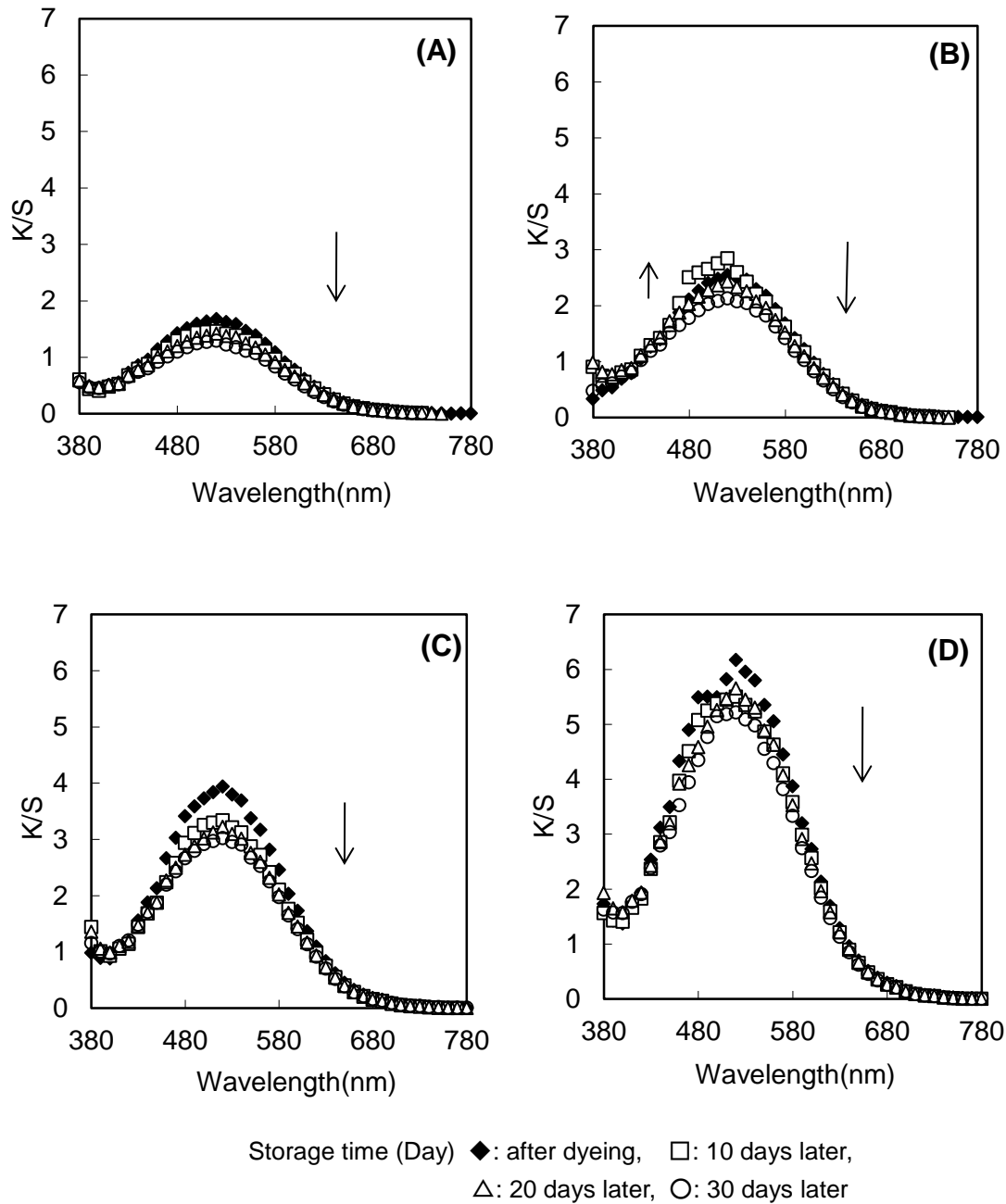


Fig.1 The time-course of K/S- λ curve of the wool fabric dyed for the different dyeing time with pPDA/pAOC couple system including EDTA and ascorbic acid. (A): Sample dyed for 5min, (B): Sample dyed for 10min, (C): Sample dyed for 15min, (D): Sample dyed for 30min

3.3 pPDA[I]単独系

図 2(A)で得られた各染色布の K/S- λ 曲線の経時変化を調べた。その結果を図 3 に示す。図から明らかのように、30 分染色布で低下程度が若干大きいようであるが、いずれの染色サンプルにおいても保管時間とともに明らかに低下する結果となった。この染色システムでは繊維中に未酸化状態の酸化重合体（ロイコ体あるいは未反応の酸化中間体）は存在していないと考えられた。

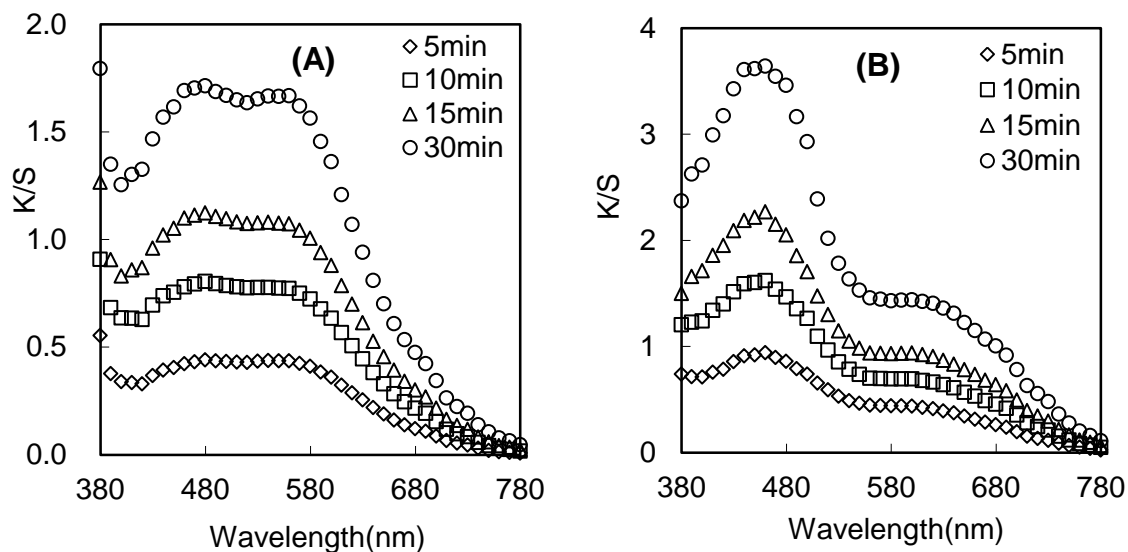


Fig.2 K/S- λ curves of the wool fabric dyed with ascorbic acid and EDTA at 30°C, pH 10, for the different dyeing times.

(A): pPDA 0.01 mol alone system

(B): pPDA 0.01 mol/RS 0.01 mol couple system

3.4 pPDA[I]/RC[XL]系

3.4.1 EDTA/アスコルビン酸添加染色システム

続いて、図 2(B)で得られた各染色布の K/S- λ 曲線の経時変化を調べた。その結果を図 4 に示す。図から明らかなように、5 分および 30 分染色布では、保管期間中での空気酸化の影響は小さく K/S 値がほとんど変化していない。それに対して、10 分染色布では、保管期間が 20 日において K/S 値は著しく増大した。この K/S- λ 曲線は図 2(A)に示した 60 分染色布のそれとほぼ一致した。また、15 分染色布においても保管時間が 20 日での K/S- λ 曲線は、10 分染色布と同様に、著しく増大し K/S の値は 60 分染色布の値よりもかなり高くなっていた。

以上の結果は、pPDA[I]/RC[XL]系では pPDA[I]/pAOC[XXXV]系と異なり、10 分、15 分染色においては繊維内部に未酸化のロイコ染料あるいは未反応の染料中間体が存在することを示している。ここで、まず繊維内部にロイコ染料が存在するのか染料中間体が存在するのかについては、発色後の K/S- λ 曲線の形状が図 2(A)に示した染色布のそれと同型であることから、ロイコ染料として存在しているとするのが妥当なところであろう。すなわち、繊維表面層での酸化重合反応で生成したロイコ体が、酸化されずにロイコ体のまま繊維内部に浸透し、水洗、乾燥後も未酸化（無色）の状態繊維内部に存在したことを示すものである。さらに、少なくとも 20 日間空気に曝されることにより酸化され発色したものと考えることができる。このことは、見方を換えればロイコ体は繊維内部に収着後も安定であり、測色された染料が繊維内部でロイコ体が酸化されたものと考えるよりは、繊維表面層で酸化された酸化体が染着したと考えることができる。

一方、5 分染色布および 30 分染色布では、K/S 値の増大が認められなかったが、まず、5 分染色布

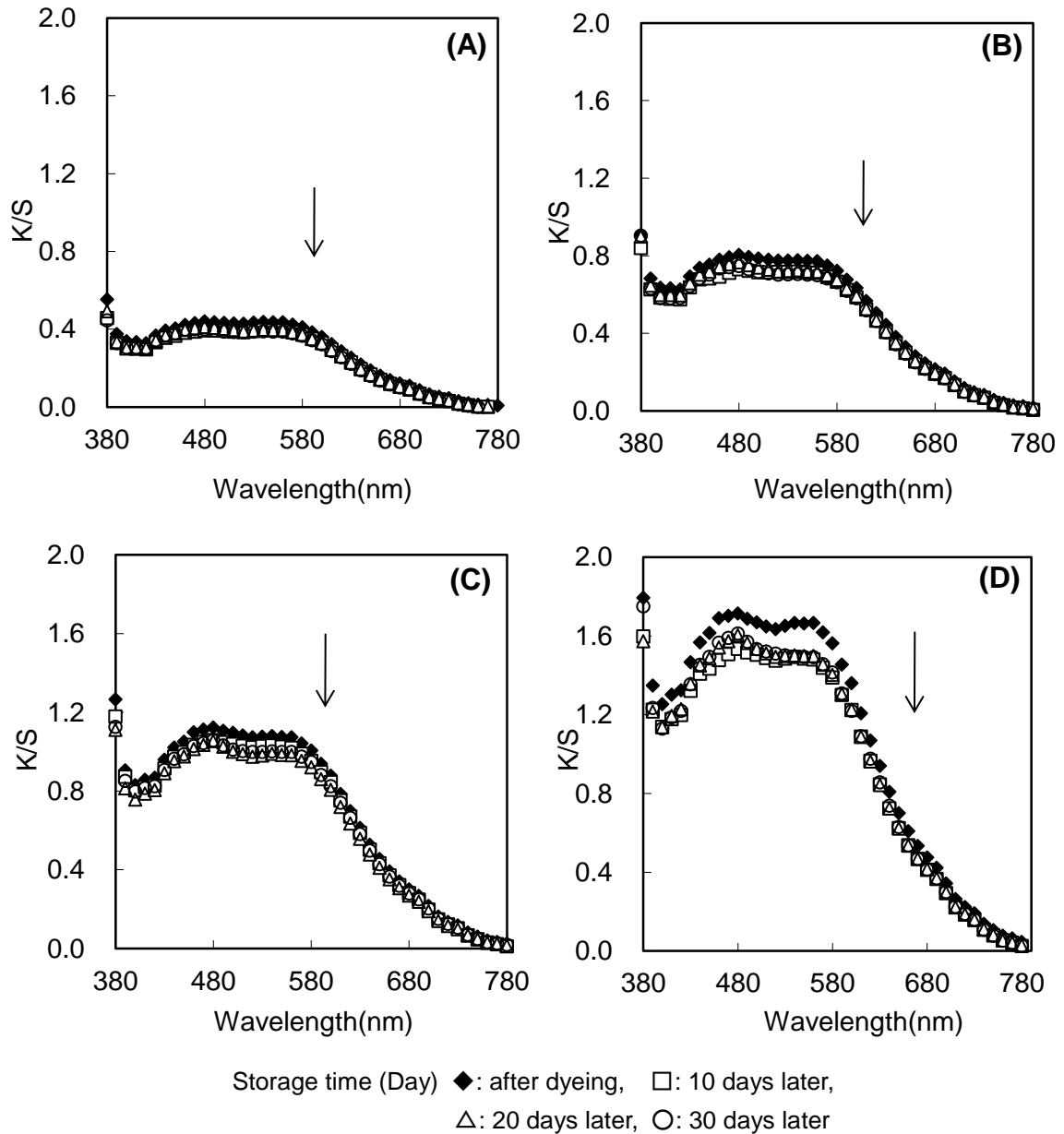


Fig.3 The time-course of K/S- λ curve of the wool fabric dyed for the different dyeing time with pPDA alone couple system including EDTA and ascorbic acid. (A): Sample dyed for 5min, (B): Sample dyed for 10min, (C): Sample dyed for 15min, (D): Sample dyed for 30min

の場合は、繊維表面での酸化重合反応により生成する量が少なく、染着した染料の多くは表面溶液層で酸化された酸化体であったものと考えられる。それに対して、30分染色布の結果は、染色時間が15分から30分と長くなる間に、繊維表面での溶液層においても、また、繊維内部においても過酸化水素の酸化作用が関与したことによると推察される。すなわち、20日間保管した場合においてもK/S値の増加が認められなかったことは、繊維内部にロイコ染料が存在していないことを示すが、これは繊維内部のロイコ染料が共存する過酸化水素により酸化されたためと考えられる。また、染色直後のK/S

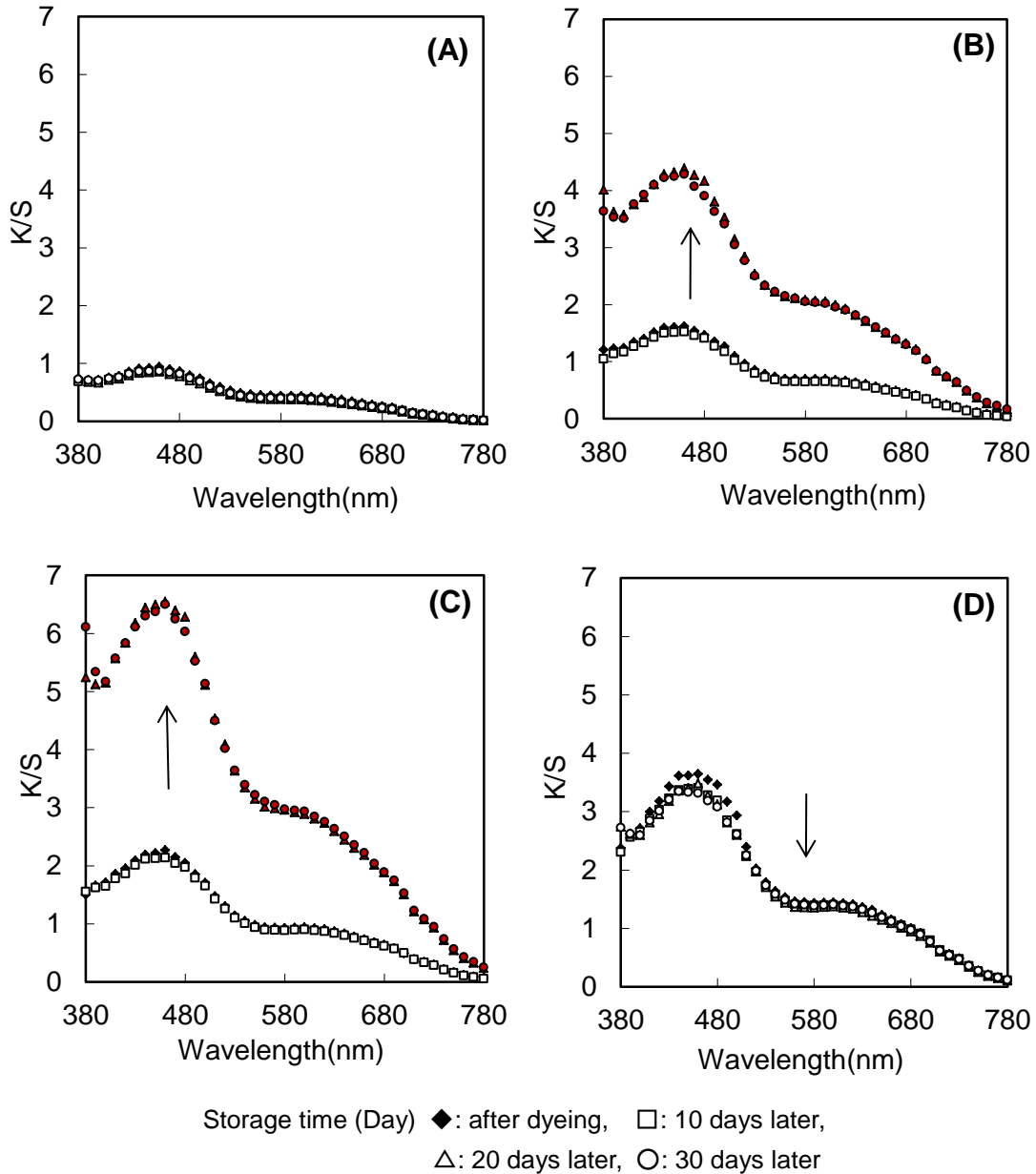


Fig.4 The time-course of K/S- λ curve of the wool fabric dyed for the different dyeing time with pPDA/RC couple system including EDTA and ascorbic acid. (A): Sample dyed for 5min, (B): Sample dyed for 10min, (C): Sample dyed for 15min, (D): Sample dyed for 30min

- λ 曲線が 15 分染色の 20 日保管試料のそれよりも低い値であったことは、既に報告されているように、溶液内の生成酸化染料濃度は反応時間が長くなるともに減少すること [1]，また、染着した酸化染料が酸化分解を受け脱色することが知られており [4]，共存する過酸化水素の酸化作用に起因するものと考えられる。

以上のことを総合すると，EDTA/アスコルビン酸添加システムによる染色の場合，pPDA [I]/pAOC [X X X V] 系および pPDA [I] 単独系では，繊維表面層での酸化重合反応は酸化体まで進行し，酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられるのに対し，pPDA [I]/RC [XL] 系

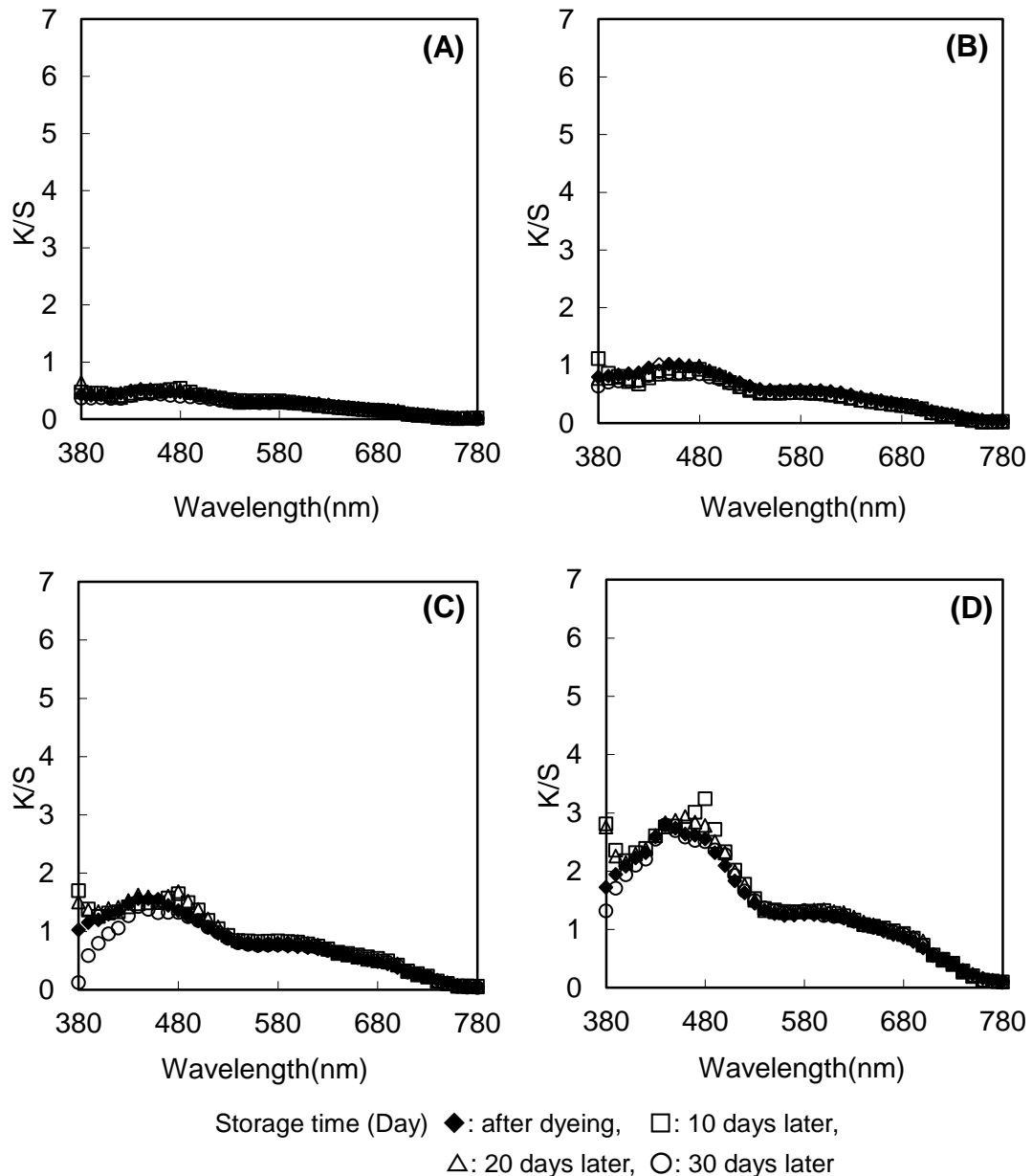


Fig.5 The time-course of K/S- λ curve of the wool fabric dyed for the different dyeing time with pPDA/RC couple system without EDTA and ascorbic acid. (A): Sample dyed for 5min, (B): Sample dyed for 10min, (C): Sample dyed for 15min, (D): Sample dyed for 30min

では、繊維表面での酸化重合反応は一部ロイコ体で止まり、酸化体とロイコ体が共存する状態で繊維内部に浸透・染着するものと考えられる。

3.4.2 EDTA/アスコルビン酸無添加染色システム

今述べたように、繊維表面で酸化重合するロイコ体の酸化体への酸化の度合いはロイコ体の構造に依存していることになるが、これまで用いた染色システムには、抗酸化剤として働くアスコルビン酸、金属イオン封鎖剤としての EDTA が添加されている。アスコルビン酸は溶存酸素のクエンチャーとして作用し、EDTA は過酸化水素のラジカル分解の触媒として作用すると考えられているが、いずれも

酸化反応に関与しておりロイコ体の酸化に対しても何らかの影響をおよぼしている可能性が推測される。そこで、pPDA [I]/RC [XL]系に対して最も単純な染色システムである EDTA/アスコルビン酸無添加染色システムにより同様の実験を行い、アスコルビン酸の影響について検討した。染色は、EDTA およびアスコルビン酸が無添加であること以外は同一条件で行い、図 5 に各染色時間布の K/S- λ 曲線の経時変化を示した。

染色時間毎の K/S- λ 曲線は、図 4 に示した K/S- λ 曲線と同じであり、EDTA・アスコルビン酸の有無に係わらず染着した酸化染料は同一組成であることが分かる。しかし、いずれの染色布においても図 4 で見られたような K/S 値の著しく増大は認められない。このことは、pPDA [I]/RC [XL]系であっても EDTA およびアスコルビン酸が共存していない系では、溶液および繊維表面での酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内浸透するものと考えられる。すなわち、EDTA/アスコルビン酸添加システムの場合、繊維表面層での酸化電位が EDTA およびアスコルビン酸の存在により低下し、ロイコ体の酸化反応が抑制されたためであると考えられる。

4. 結論

繊維内に浸透する酸化重合物がロイコ体であるか、酸化体であるかを明らかにすることを目的とし、プレカーサーとしてパラフェニレンジアミン(pPDA) [I]をカップラーとしてパラアミノオルトクレゾール(pAOC) [X X X V]とレゾルシン(RC) [XL]を用いて、各組み合わせにより染色した染色試料の K/S-波長曲線の経時変化について検討した。

EDTA/アスコルビン酸添加システムにより染色した場合、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pPDA [I]単独系では、繊維表面層での酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられるのに対し、pPDA [I]/RC [XL]系では、繊維表面での酸化重合反応は一部ロイコ体で止まり、酸化体とロイコ体がともに繊維内部に浸透・染着するものと考えられた。しかしながら、pPDA [I]/RC [XL]系で見られた現象は、抗酸化剤として働くアスコルビン酸および金属イオン封鎖剤として働く EDTA が、繊維表面層での酸化電位を低下させたことが原因であった。以上のことを総合すると、酸化染料の繊維内部への浸透は、基本的には酸化体として繊維内に浸透する酸化・浸透過程であるが、染色条件およびロイコ体の構造によってはロイコ体で浸透する浸透・酸化過程も併行することが明らかになった。

第2章のまとめ

第2章では、酸化染料の酸化重合反応が繊維内で起こっているのかそれとも繊維表面で起こっているのかを明らかにすることを目的とし検討を行った。まず、羊毛繊維中にプレカーサーおよびカップラー分子をあらかじめ収着させ、その後過酸化水素で処理することにより繊維中での酸化染料生成挙動を検討した結果、羊毛繊維中に収着したプレカーサーおよびカップラー分子は羊毛繊維中で過酸化水素の酸化により反応すること可能であったが、実際の染毛と類似の酸化染料溶液(EDTA/アスコルビン酸添加溶液)で染色した羊毛布と比べ染着量は低くなり、染色状態も不均一であった。また、酸化染料中間体の組み合わせによっては、繊維中で酸化重合反応により生成した酸化染料の組成あるいは組成比が異なることがわかった。したがって、ケラチン繊維に対する主たる酸化染料染着機構は、酸化染料中間体および酸化剤が繊維内部に浸透し、その後酸化重合反応し発色するという機構ではないと考えられた。ただし、繊維内部に酸化染料中間体が浸透しないというわけではなく、未反応の酸化染料中間体は染色初期に繊維内部へ浸透・吸着するという染色機構が副次的に起こり、染料初期段階に繊維内に浸透・吸着した染料中間体は量的にわずかであるため、酸化染料染色における染色時の発色にほとんど影響を及ぼしていないと考えられた。

さらに、ケラチン繊維以外の繊維に対する染色性および羊毛繊維に対する酸化染料を用いた染色における羊毛繊維の細胞膜複合体(CMC)の構造変化の影響について検討した結果、EDTA/アスコルビン酸添加染色溶液では羊毛繊維以外の繊維は染色されないことを見出し、羊毛繊維に対する酸化染料の染色は羊毛繊維の固有の組織構成が関与することが示唆された。さらに、染料等の浸透経路として役割を果たすCMCが羊毛繊維への酸化染料の染着において酸化染料の染着領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。また、羊毛繊維に対する酸化染料の染着機構は、酸化重合反応が染液/繊維界面で進行し、生成された無色のロイコ体あるいは有色の酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されることを明らかにした。

次に、繊維内に浸透する酸化重合物について着目し、EDTA/アスコルビン酸添加染色溶液で染色した染色試料のK/S-波長曲線の経時変化を検討した結果、pPDA [I]/pAOC [XXXV]系およびpPDA [I]単独系では、繊維表面層での酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられるのに対し、pPDA [I]/RC [XL]系では、繊維表面での酸化重合反応は一部ロイコ体で止まり、酸化体とロイコ体がともに繊維内部に浸透・染着するものと考えられた。しかし、pPDA [I]/RC [XL]系で見られた現象は、抗酸化剤として働くアスコルビン酸および金属イオン封鎖剤として働くEDTAが、繊維表面層での酸化電位を低下させたことが原因であった。つまり、酸化染料の繊維内部への浸透は、基本的には酸化体として繊維内に浸透する酸化・浸透過程であるが、染色条件およびロイコ体の構造によってはロイコ体で浸透する浸透・酸化過程も併行することが明らかになった。

したがって、ケラチン繊維に対する酸化染料の酸化重合反応は繊維表面で起こっていることが明らかとなった。また、酸化染料の染着領域は細胞膜複合体であることがわかった。さらに、酸化染料の繊維内部への浸透は、基本的に酸化体として浸透することも明らかとなった。これらのことから、ケラチン繊維に対する酸化染料の主たる機構は、酸化重合反応が染液/繊維界面で進行し、生成したロ

イコ体が酸化され、基本的に酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されると考えられた。

つまり、これまでケラチン繊維の染着機構について、今まで述べられてきた未反応の染料中間体が繊維中に浸透・拡散し、繊維内部で溶液中の反応と同様の反応が起こり、発色・吸着するとした機構は、染色初期に起こり得る副次的な機構であり、主たる酸化染料染着機構は繊維表面で細胞膜複合体に構成されている成分が触媒因子として関与する反応機構により進行し、酸化重合反応した酸化染料が繊維内部に浸透・拡散する機構であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] C.Robbins, *“Chemical and Physical of Human hair”*, 4th Ed. Springer-Verlag, New York, Berlin, Hedelberg, pp.311 (2002)
- [2] D.Parett, DWI Hair Symposium 2007, (Sep 14th 2007)
- [3] Altman.M.; Rieger.M, *J.Soc. Cosmet. Chem.* 19, 141- 148 (1968)
- [4] K.C.Brown and J.F.Corett, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, 30, 191-211 (1979)
- [5] J.L.Stoves, *J.Soc.Dyers Colurists*, 92, 213 (1971)
- [6] H.Nerenz, P.huppmann, and K.Schrader, *Cosmetics & Toiletries*, 116, 55 (2001)
- [7] J.D.Leeder, J.A.Rippon, F.E.Rothery and I.W.Stapleton, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Tokyo, Vol5. 99 (1985)
- [8] M.Dolinsly, *J.Soc.Comet.*, 19, 411 (1968)
- [9] J.Corbett, *J.Soc.Comet*, 24, 103 (1973)
- [10] R.Brady, *Rev. Prog. Coloration*, 22, 58 (1992)
- [11] J.H.Bradbury and J.D.Leeder, *Appl. Polymer Symp.*, No.18, 227 (1971)
- [12] J.D.Leeder, D.B.Bishop and L.N.Jones, *Text. Res. J.*, 53, 402 (1983)
- [13] WRONZ Communication, *“The Cell Membrane Complex of Wool –A Critical Assessment of the Literature”*, No.C123, September (1992)
- [14] Y.Feng and A.Chan, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 45, 299 (1994).

第 3 章

繊維表面酸化重合反応の反応要因とその機構

第 3 章

繊維表面酸化重合反応の反応要因とその機構

第 2 章であらじめ羊毛繊維内に酸化染料中間体を収着させ染着性について検討を行った結果、主たる酸化染料染着機構は、染料中間体と酸化剤が繊維内部に浸透した後に酸化重合するという単純な酸化染着機構ではないことがわかった。また、ケラチン繊維以外の繊維に対する染色性、および羊毛繊維の染色に対する羊毛繊維の構成組織、特に細胞膜複合体の構成成分の影響について検討した結果、羊毛繊維固有の細胞膜複合体が酸化染料の主な染着領域であるとともに酸化重合反応に深く関与することが明らかになった。さらに、羊毛繊維に対する酸化染料の染着機構は、酸化重合反応が染液／繊維界面で進行し、生成された無色のロイコ体あるいは有色の酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されることを明らかにした。そして、酸化染料の染着機構において繊維内に浸透するのはロイコ体あるいは酸化体であるかを検討した結果、基本的には酸化体として繊維内に浸透する酸化・浸透過程であるが、染色条件およびロイコ体の構造によってはロイコ体で浸透する浸透・酸化過程も併行することが明らかになった。以上のことから、ケラチン繊維に対する主たる酸化染料染着機構は、酸化重合反応が染液／繊維界面で進行し、基本的には、生成された無色のロイコ体が酸化され、有色の酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されることを明らかにした。つまり、ケラチン繊維に対する酸化染料染色は、溶液中での基本的な酸化重合反応に加えて繊維表面の細胞膜複合体に構成されている成分が触媒因子として関与する反応機構により進行するものと考えられた。

しかし、繊維表面での酸化染料の酸化重合反応における詳しい反応要因とその機構についてはまだ不明なままである。そこで、第 3 章では、羊毛繊維表面における酸化染料の重合反応について詳しい反応要因およびその機構についての知見を得ることを目的として検討を行った。

第1節 羊毛繊維の酸化染料染色における含有微量金属の役割

1. 緒言

ケラチン繊維に対する酸化染料染色は、溶液中での基本的な酸化重合反応に加えて細胞膜複合体に構成されている成分が触媒因子として関与する反応機構により進行するものと考えられた。つまり、羊毛繊維への酸化染料染色にとって細胞膜複合体は繊維上での酸化染料の重合反応に寄与する羊毛固有の因子を含む組織として重要な役割を果たしている。その細胞膜複合体の構成成分には、主成分であるタンパク質および脂質以外にも微量成分である糖質および金属イオンなどを含んでいることが報告されている[1]。

そこで、本節では、酸化染料染色における細胞膜複合体の構成成分の作用についてのさらなる知見を得るために、羊毛繊維に含まれる金属イオンの抽出あるいは封鎖処理および金属イオンの導入による影響について二環体生成酸化染料染色系を用いて検討した。

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

酸化染料中間体はパラアミノフェノール(pAP)[XVIII]、パラフェニレンジアミン(pPDA) [I]、ジアミノトルエン二塩酸塩(pAT)[XI]、パラアミノオクトクレゾール(pAOC) [XXXV]を使用した。その他、25%アンモニア水、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)、L(+)-アスコルビン酸、過酸化水素、炭酸アンモニウム(炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物)、硫酸鉄(II)、塩化錫(II)、硫酸ニッケル(II)、酢酸銅(II)、酢酸亜鉛(II)は市販試薬1級あるいは特級を使用した。

2.3 EDTA 処理

あらかじめ30℃の蒸留水で30分間膨潤させた試料羊毛布を 10^{-4} ~ 10^{-1} mol/L EDTA水溶液で浸漬処理した。処理は浴比50:1、所定時間30℃に調温した恒温槽中で攪拌(100rpm/min⁻¹)させながら行った。処理後、蒸留水で1分間洗浄し、さらに蒸留水で1分間洗浄した後、ろ紙に挟んで自然乾燥させた。

2.4 金属塩処理

金属塩処理は一定濃度に調整した5種の金属塩水溶液を用い、あらかじめ30℃の蒸留水で30分間膨潤させた未処理布およびEDTA処理布を浸漬処理した。処理は、浴比1:50で30℃に調温した恒温槽中で攪拌(100rpm/min⁻¹)させながら、30分間行った。処理後、蒸留水で1分間洗浄し、さらに蒸留水で1分間洗浄した後、ろ紙に挟んで自然乾燥させた。

2.5 含有金属の測定

2.5.1 ICP 測定

羊毛試料をマイクロウェーブ分解装置専用のテフロン容器に秤量(0.2g~0.22g)し、70%硝酸を 8ml 加え、30 分間静置した。静置後、マイクロウェーブ分解装置に設定し、600W、200℃、30 分で分解させた。完全に分解させ、蒸留水で 20ml メスフラスコに定容したものを試料とした。測定は、ICP 発光分析装置(ULIMA2000：堀場製作所製)を用いて絶対検量線法により行った。検量線作成用標準液には 26 種混合標準液(SPEX 社製)100ml を蒸留水で段階的に希釈し、硝酸で酸濃度を調整することにより作成した。

2.5.2 蛍光 X 線測定

蛍光 X 線測定装置は Rh ターゲット X 線管球を装備したエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDX-800：島津製作所社製)を使用した。測定はコリメーターを 10mm φとし、雰囲気は大気下で測定時間を 100 秒で行った。なお、この装置では軽元素である炭素、水素、酸素の測定はできない。本実験で使用した未処理羊毛布で検出できる主な元素は硫黄と亜鉛であり、金属塩処理に用いた金属は検出されていない。各金属処理布での金属含有量は EDX-800 に付属する FP(ファンダメンタル・パラメータ)法によって半定量値として硫黄と亜鉛および対象金属の組成比(%)で求めた。

2.6 染色方法

pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系、pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系のいずれの染色系においても、I 液として、プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol 精秤し、それに EDTA0.001mol とアスコルビン酸 0.002mol を加え、pH9.95 に調整した 0.1mol/l 炭酸アンモニウム水溶液で全容積を 100mL にした。II 液には 4.5%の過酸化水素水溶液を用いた。I 液と II 液を等量混合し染色溶液とした。各混合染色液の初期 pH は 25%アンモニア水を用いて 9.95 に調整した。染色は浴比 40:1 の場合 100mL の三角フラスコを用いて静置状態で 30℃、30 分処理を行った。浴比 1:6 の場合は底が平らな秤量ビンを使用した。

2.7 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)を用いて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で示した。

3. 結果

3.1 EDTA 前処理の染色性におよぼす影響

EDTA は代表的なキレート剤であり、溶液中に存在する多価金属イオン(Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{3+} など)と錯体を形成する。特に Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} とは、強く形成することが知られている。このキレート力により羊毛繊維などに染色されたクロム含金染料に含まれる Cr^{3+} イオンを抽出除去できることも報告されている[2]。そこで、EDTA 水溶液による羊毛繊維の前処理の影響について調べた。

3.1.1 前処理時間

図 1 に 10^{-1} mol/L EDTA 水溶液で 30℃、所定時間処理した羊毛布を pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系、pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系で 30℃、30 分染色した相対染着量を示した。相対染着量は、染色未処理試料の K/S 値($[\text{K/S}]_0$)に対する染色処理羊毛試料の K/S 値

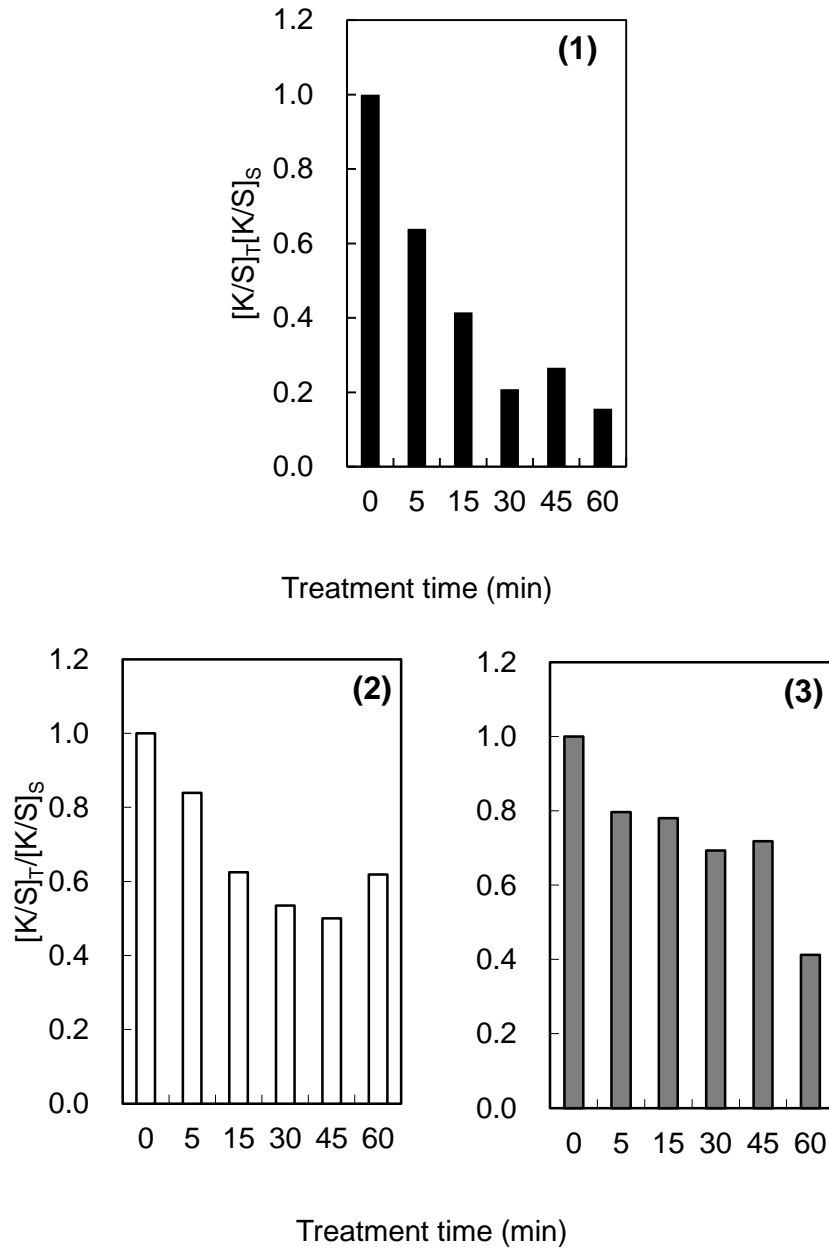


Fig.1 The dye uptake of wool samples treated with 10^{-1} mol/L EDTA solution for the different times. Dyeing carried out using (1): pAP/pAOC, (2): pPDA/pAOC,(3): pAT/pAOC couple system with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.
 ([K/S]_S:K/S value of the untreated fabric,[K/S]_T:K/S value of the treated fabric)

([K/S]_T)の比とした。この図から、pAP[XVIII]/pAOC[XXXXV]系、pPDA[I]/pAOC[XXXXV]系およびpAT[XI]/pAOC[XXXXV]系のいずれの染色系においても、EDTA水溶液での処理時間の増加とともに相対染着量が低下することがわかる。

3.1.2 EDTA 処理濃度

図 2 は、各濃度(10^{-4} ~ 10^{-1} mol/L)の EDTA 水溶液で 30°C 、30 分間処理した羊毛布を pAP[XVIII]/

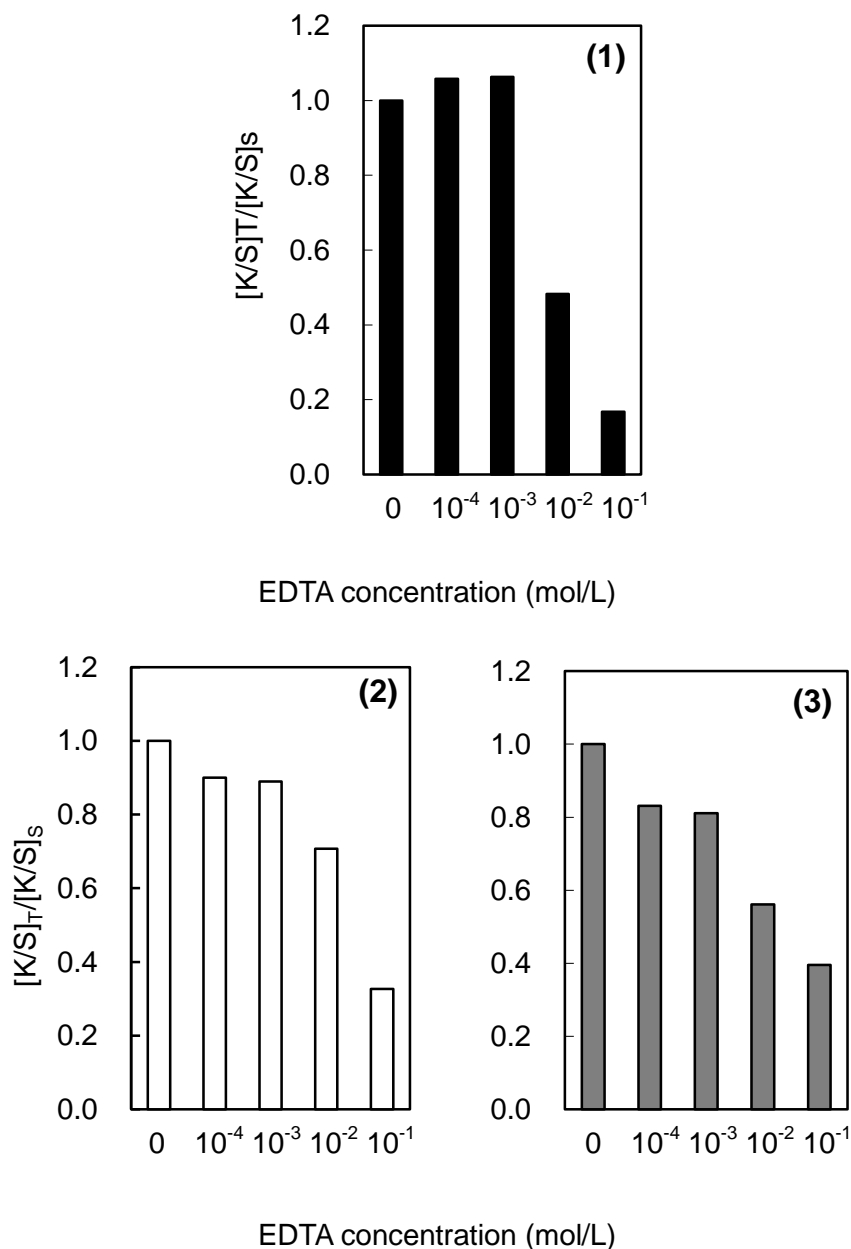


Fig.2 The relative dye uptakes of wool samples treated in EDTA solutions with the various concentrations at 30°C for 1 hour. Dyeing carried out using (1) pAP/pAOC, (2) pPDA/pAOC and (3) pAT/pAOC couple system with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.

pAOC[XXXV]系, pPDA[I]/pAOC[XXXV]系および pAT[XI]/pAOC[XXXV]系で 30°C, 30 分間染色した相対染着量を示したものである.

pAP[VIII]/pAOC[XXXV]系の 10^{-4} mol/L と 10^{-3} mol/L EDTA 処理布を除き, 他の染色系をも含めすべての EDTA 前処理の相対染着量は EDTA 処理濃度の増加とともに低下した. 特に 10^{-1} mol/L EDTA 処理布においてはいずれの染色系でも未処理羊毛布の 30%以下の値を示し, ギ酸処理羊毛布(第 1 章の第 2 節の図 5 参照)よりも低い値となった.

EDTA はキレート剤として作用していると考えられることから、羊毛繊維に含まれる金属イオンに何らかの作用を及ぼしたことにより染着量が低下したと考えられる。羊毛繊維に含有される金属イオンはアミノ酸残基と錯体化していると考えられている[3]が、この金属イオンに対して EDTA は、(1) 繊維中の金属錯体に吸着し錯体構造を変化させる[4,5]、あるいは(2)錯体構造を崩し繊維中から金属イオンを抽出する[2,6]ように働くと考えられる。

そこで、EDTA の作用を明らかにするために第 1 章の第 2 節で用いたギ酸処理布を含め、EDTA 前処理布の含有金属およびその濃度について調べた。

3.2 前処理羊毛試料の金属含有量

未処理羊毛布および前処理羊毛布に含まれているコバルト、クロム、銅、鉄、マンガン、亜鉛について ICP-AES 測定により分析し、それらの含有量(ppm)を表 1 に示した。この結果、未処理布では亜鉛が最も多く含まれ、銅、鉄、マンガンが 1ppm 以上、コバルト、クロムは 1ppm 以下であった。この結果は、Millington ら[6]の分析結果より若干低い値であるが、傾向はほぼ一致した。

一方、ギ酸処理布では、クロム含有量の増加が見られるが、コバルト、マンガンは検出限界以下に減少しているが、銅は約 1/4、鉄は約 2/3、亜鉛は 98%が減少していた。これに対して、EDTA 前処理布では、コバルトおよびクロムが検出限界以下に減少しているが、銅、鉄、マンガンは若干高い値を示し、亜鉛はわずかに低い値を示した。これらの結果、処理布の染着量の減少は、ギ酸処理布では金属イオンの減少、EDTA 処理布では錯体構造の変化によるものと考えられる。しかしながら、この結果は相反する結果であるとも云え、引き続き含有金属が酸化重合反応の反応因子であるかどうかの確認実験を行った。

Table 1 ICP-AES multielemental analysis for an intact wool fabric and the treated wool fabrics.

Element	ICP-AES analysis [ppm]		
	Untreated	Formic acid	EDTA treated
	sample	Treated sample ¹	Sample ²
Co	0.46	ND	ND
Cr	0.43	1.5	ND
Cu	3.2	0.94	3.9
Fe	11	7.2	14
Mn	1.8	ND	1.8
Zn	93	1.1	84

¹:treat with formic acid for 1 day at room temperature. ²:treated with 10⁻¹mol/L EDTA solution at 30°C for 30 minutes. *:ND means that only a few values cannot detect

Table 2 Composition ratio(%) of element in the various treated wool fabrics by X-ray fluorescence spectrometry

Reagent	Composition ratio (%)	
	Untreated sample	EDTA treated Sample ¹
Blank	-----	-----
SnCl ₂	0.13	0.19
Zn(CH ₃ COO) ₂	1.51	0.93
FeSO ₄	1.20	0.49
NiSO ₄	0.95	0.42
Cu(CH ₃ COO) ₂	1.13	0.78

¹:treated with 10⁻¹mol/L EDTA solution at 30°C for 30 minutes.

3.3 金属塩処理羊毛布の染色性

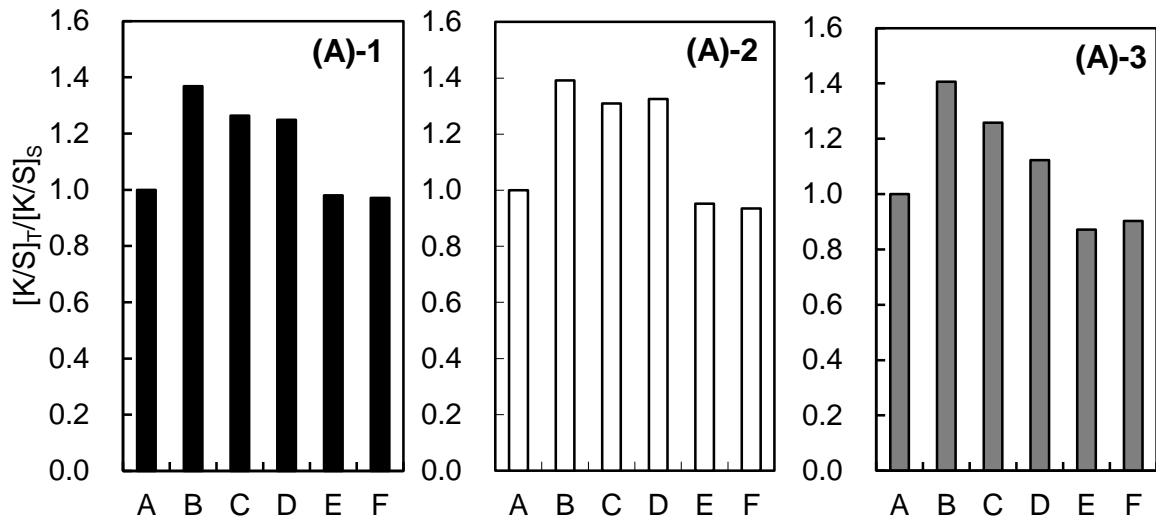
確認実験としては、未処理および EDTA 前処理羊毛布に各種金属イオンを導入し、その効果について検討を行った。まず、各種金属(銅、鉄、ニッケル、亜鉛、錫)塩の 10⁻³mol/L 水溶液により処理した未処理布および EDTA 前処理布の金属吸着状態を蛍光 X 線分析装置で測定し、対象金属の組成比(%)を求めた。その結果を表 2 に示す。

未処理布および EDTA 処理布のいずれも、処理した金属は検出されており、組成比は異なるが、金属イオンの吸着が確かめられた。これらの組成比の比較は厳密な意味では難しいが、錫処理の場合を除き、明らかに未処理羊毛布の組成比の方が高い値を示した。このことから、EDTA 前処理布は金属イオンの吸着座席が前処理で吸着した EDTA により占有されていることを意味している。

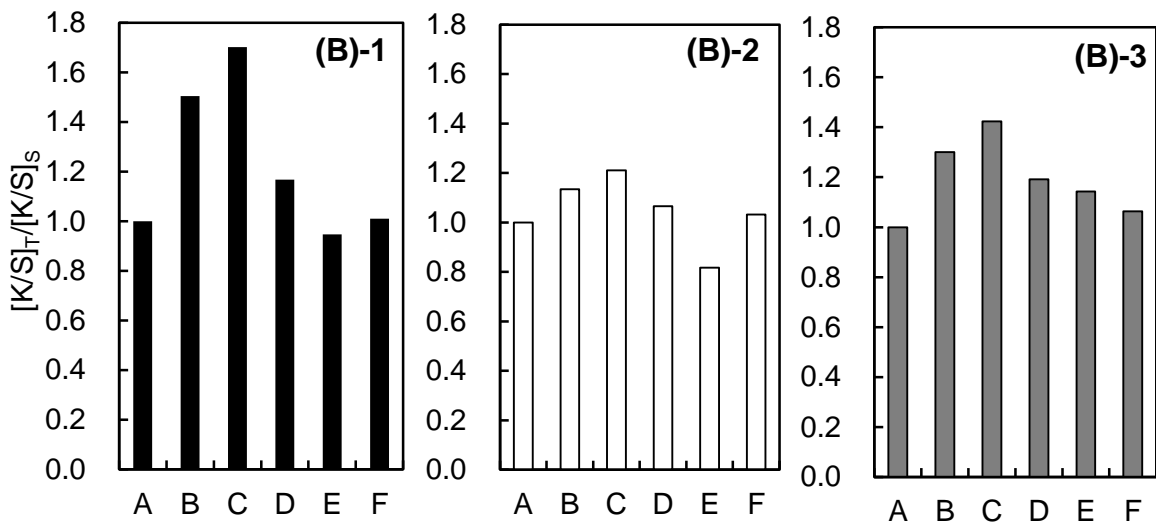
次に、金属塩処理した未処理布と EDTA 処理布を pAP[X VIII]/ pAOC[X X X V]系、pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/ pAOC[X X X V]系の各染色系で 30°C、30 分間染色した場合の相対染着量を図 3 および図 4 に示した。なお、染色は浴比を 1:40 および 1:6 で行った。

まず、図 3 に示した未処理布であるが、浴比 1:40 の場合(図 3(A))、いずれの染色系でも遷移金属である銅、鉄、ニッケル塩処理布の染着量は未処理布のそれよりも高くなっているが、錫、亜鉛の典型金属塩処理布では処理効果が認められず、未処理布の染着量とほとんど差はなかった。

一方、浴比 1:6 の場合(図 3(B))も、遷移金属塩処理は染着量を増大させるが、その効果は染色系により異なり、pAP[X VIII]/pAOC[X X X V]系で最も染着量を増大させるが、pPDA[I]/pAOC[X X X V]系ではわずかな増大に止まっている。また、1:40 では銅が、1:6 では鉄が最も染着量を増大させており、染着量におよぼす金属イオンの効果は染色条件にも依存するようであった。



Metal bound sample



Metal bound sample

Sample A: Intact wool.

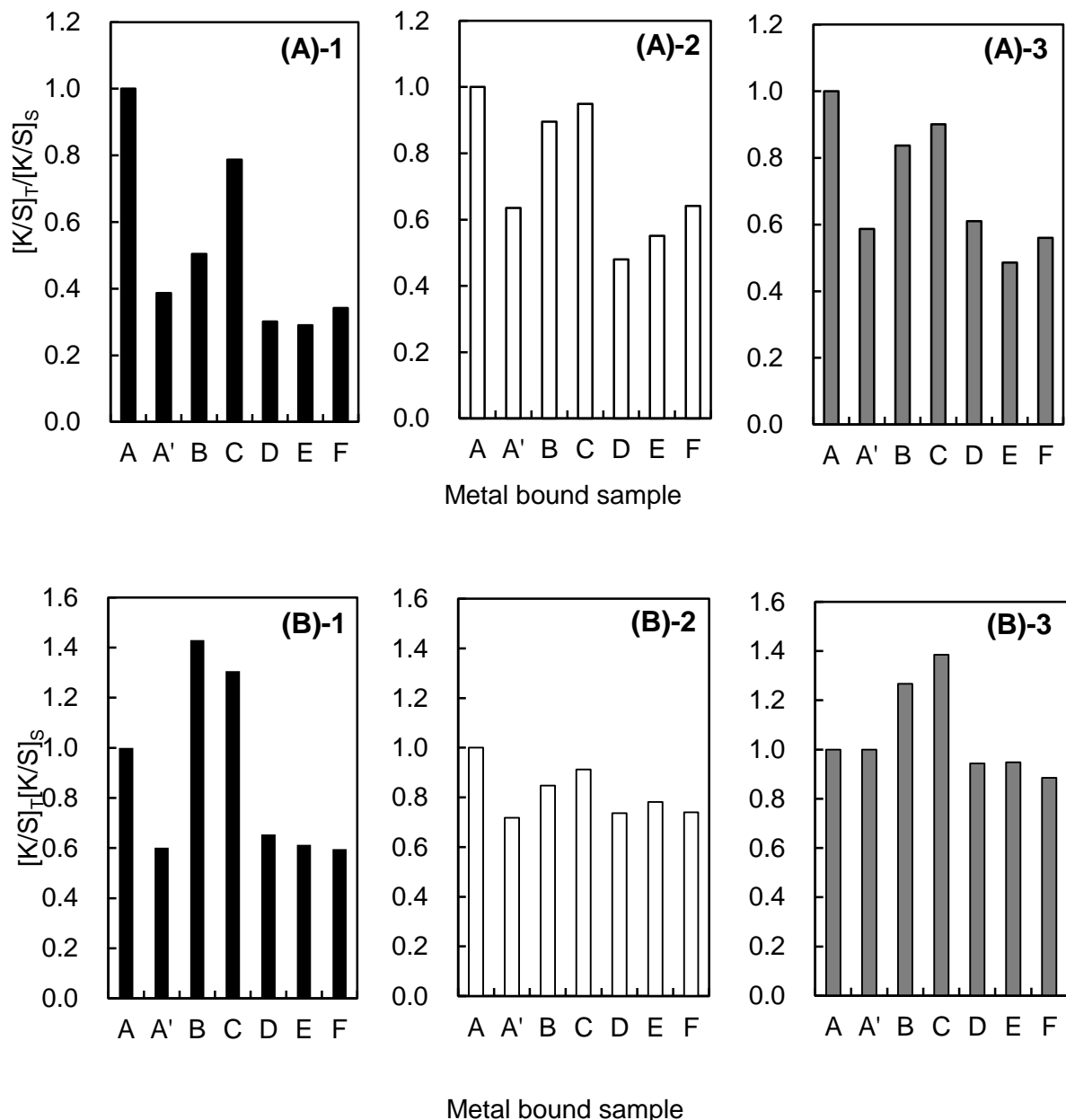
Sample B: Intact wool treated by Cu(II) salt.

Sample C: Intact wool treated by Fe(II) salt. Sample D: Intact wool treated by Ni(II) salt.

Sample E: Intact wool treated by Sn(II) salt. Sample F: Intact wool treated by Zn(II) salt.

Fig.3 The effect of the treatment with metal salts for the untreated wool fiber on the oxidative dye uptake with (1) pAP/pAOC, (2) pPDA/pAOC and (3) pAT/pAOC couple system with ascorbic acid and EDTA. Dyeing carried out using at a liquor-to-wool range (A) 40:1 or (B) 6:1 and the temperature of 30°C for 30min.

図 4 に示した EDTA(10⁻¹mol/L)処理布の場合であるが、浴比 1:40 の場合(図 4(A)), いずれの染色系でも未処理布と同様に遷移金属塩処理布で染着量の増大が認められた。しかし、その程度は染色系において異なり、pPDA [I] /pAOC [X X X V]系と pAT[X I] /pAOC [X X X V]系の鉄塩処理布では、未



Sample A: Intact wool. Sample A': EDTA pretreated wool.

Sample B: EDTA pretreated wool treated by Cu(II) salt.

Sample C: EDTA pretreated wool treated by Fe(II) salt.

Sample D: EDTA pretreated wool treated by Ni(II) salt.

Sample E: EDTA pretreated wool treated by Sn(II) salt.

Sample F: EDTA pretreated wool treated by Zn(II) salt.

Fig.4 The effect of the treatment with metal salts for the EDTA treated wool fiber on the oxidative dye uptake with (1) pAP/pAOC, (2) pPDA/pAOC and (3) pAT/pAOC couple system with ascorbic acid and EDTA. Dyeing carried out using at a liquor-to-wool range (A) 40:1 or (B) 6:1 and the temperature of 30°C for 30min.

処理布の染着量まではほぼ回復していたが、pAP[X VIII] /pAOC[X X X V]系では未処理布の 80%に止まっていた。また、未処理布で効果が認められたニッケルは EDTA 前処理布では効果が認められなかった。

一方、浴比 1:6 では、EDTA 処理布の染着量の減少率はいずれの染色系でも浴比 1:40 の場合と比べ小さくなっている。また、銅と鉄塩処理布の染着量は pPDA[I]/pAOC[X X X V]系を除き著しく増大し、未処理羊毛布のそれより高くなっている。

このように浴比により染着量の関係が異なるのは、酸化重合反応物である酸化染料前駆体(ロイコ体)あるいは発色酸化染料(酸化体)の過酸化水素に対する耐分解性の違いによるものであると考えられる[7]。すなわち、浴比による差異は、用いた染色性の過酸化水素濃度が同じであっても、試料重量に対する過酸化水素の絶対量が浴比により異なり、浴比が小さくなればなるほど過酸化水素は酸化重合のために消費され、ロイコ体等の分解が抑えられたためと考えられる。したがって、この浴比効果は酸化分解に対する耐性の低い pAP[X VIII] /pAOC[X X X V]系でより顕著に現れている。

以上のように、未処理布および EDTA 処理布のいずれも、今回用いた銅、鉄塩処理は酸化重合染料の染着量を増大されるように働いており、遷移金属イオンが酸化重合反応の反応因子として重要な役割を果たしていることが確かめられた。

これまでの結果を総合すると、第 2 節で報告したギ酸前処理布ではギ酸により細胞膜複合体構成成分が抽出され、それに伴い銅や鉄の遷移金属イオンも抽出される。この遷移金属イオンの濃度の減少が酸化重合反応を抑制し、染着量を低下させたと考えられる。それに対して、EDTA 前処理布では遷移金属イオンの含有量は減少しておらず、酸化重合反応が抑制された原因は金属イオン濃度の減少によるものではないと考えられる。一般にポリマー基質中に存在する遷移金属イオンは何らかの錯体を形成しているが、反応活性な錯体は不完全配位構造を持っていることが知られている[5]。したがって、EDTA は羊毛基質と金属イオンとの錯体に EDTA が配位子としてキレートし、より安定な錯体構造を形成したことが配位金属の触媒活性を低下させ、酸化重合反応が抑制されたと考えられる。

この考えに従えば、遷移金属の存在状態が酸化重合反応に影響することになる。この存在状態の影響を考える上で参考になる実験結果を次に示す。

3.4 艶消し加工ナイロンおよびアセテートの染色

第 2 節において EDTA およびアスコルビン酸添加染色系では、羊毛繊維以外の繊維は染着されないことを報告した。しかし、市販されているナイロン布およびアセテート布の中には図 5 に示したように染色できるものがある。

そこで、染着した原因を探るため、用いたナイロン繊維の側面を光学顕微鏡で観察した。図 6 に第 2 節で用いたナイロン(写真(A))と本実験で用いたナイロン(写真(B))の写真を示したが、写真(B)の繊維には、艶消し剤の粒子の存在が確認できた。同様に発色したアセテート繊維にも艶消し剤の混入が認められた。さらに、艶消し剤の成分を蛍光 X 線分析装置により分析したところ、ナイロン、アセテートともにチタンが検出された。これらのことから、艶消し加工したナイロンおよびアセテートでは、繊維内に添加されたチタン酸化物粒子が酸化重合反応に係わり染色されたものと考えられた。

また、図 5 から明らかなように、ナイロンおよびアセテートのいずれの試料も羊毛布では着色が見られない染色時間 5 分後で薄く着色している様子が観察できる。その差は酸化重合反応に関わる金属イオンの存在状態、すなわち、羊毛繊維に吸着した金属イオンはアミノ酸残基と錯体を形成した存在

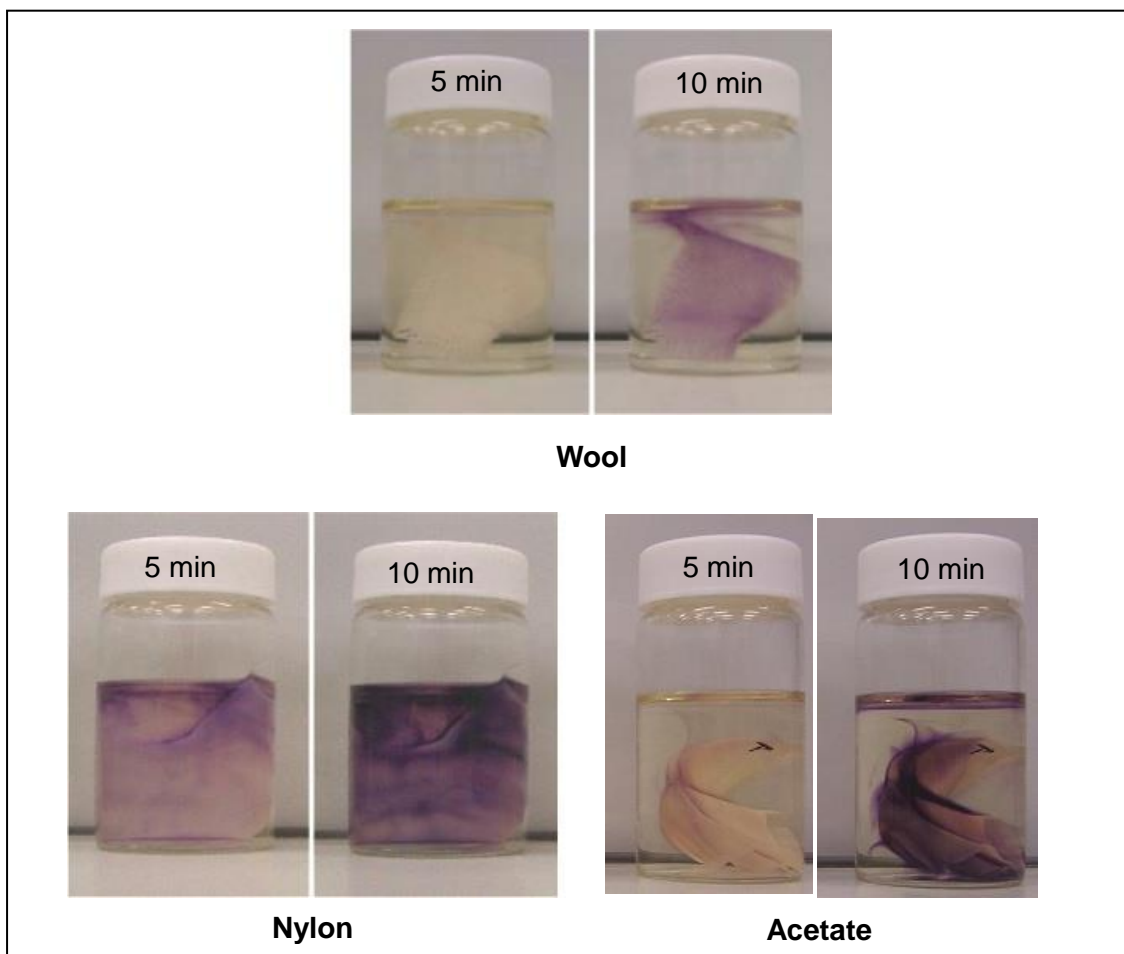


Fig.5 The sample of wool, nylon and acetate fabric dyed at 30°C for 5 and 10 minutes with pAP/pAOC system using the standard dyeing condition.

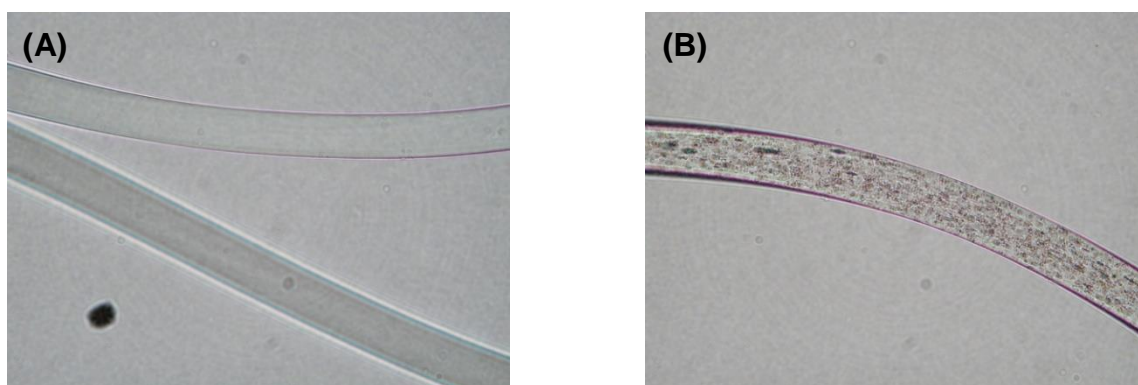


Fig.6 Photographs of the bright nylon fiber

(A) used previously and the delustrant nylon fiber, (B) used at present.

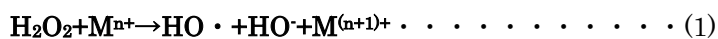
するのに対して、ナイロンやアセテートでは金属酸化物の粒子状態で存在することに関係していると考えられる。図 5 の結果に従えば、酸化重合反応には金属酸化物粒子のほうが効果的に働くものと考えられる。

4. 考察

4.1 酸化重合反応へのラジカルの寄与

これまでの結果から、酸化染料による染色は繊維表面での酸化重合反応によって進行し、その反応機構に繊維中の微量遷移金属が深く関わっていることがわかった。このような金属が関係する反応は、微量遷移金属イオンを含有する繊維への光照射や酸化剤処理において見られる反応[4,6,8]と類似したものと考えられる。これらの基本的な反応はフェントン(Fenton)反応として知られるラジカル種が関与した機構である。

一般的に知られているフェントン反応は溶液中での反応であり、過酸化水素が



のように金属イオンとの間で電子を受け取り分解する一分子反応である。また、最近では過酸化水素が



のように金属イオンに電子を与える一電子還元による分解も起こることが報告されている[7,8]。このように、過酸化水素は金属イオンと共存することにより金属イオンとの間で一電子移動することで分解し、ヒドロキシラジカル($\text{HO}\cdot$)あるいはスーパーオキシアニオンラジカル($\text{O}_2\cdot^-$)を生成する。

これらと同様の反応が繊維中に存在する金属イオンによっても起こるとされている。Fukatsu らは、Cu(II)および Fe(III)/羊毛錯体に関する一連の研究[4,9,10]で、過酸化水素との反応によりラジカルが生成していることを報告している。彼ら[4]は、チオバルビツル酸法を用いて $\text{HO}\cdot$ をアドレナリン法により $\text{O}_2\cdot^-$ を反応溶液中に検出した。さらに、[Cu(II)/羊毛錯体]/過酸化水素系では、 $\text{HO}\cdot$ は溶存酸素存在下でより効率よく生成することから、 $\text{HO}\cdot$ は過酸化水素と $\text{O}_2\cdot^-$ が関与した連鎖反応(metal-catalyzed Haber-Weiss 反応)により生成するとした。

これらのフリーラジカルは紫外線照射によっても生成することはよく知られているが、Millington ら[6]は、蛍光プローブを用いて UVA 照射による各種繊維に生成する $\text{HO}\cdot$ の検出を試み、羊毛繊維や綿繊維に存在する微量遷移金属イオンが $\text{HO}\cdot$ の生成に深く関係していることを報告している。

これらの知見は繊維に吸着した微量遷移金属イオンが触媒活性であることを示すものであり、本研究においても羊毛に微量存在する遷移金属イオンが同様の触媒活性を示し、一分子的な分解反応を起こしていると考えられる。この反応で生じたラジカル種は、種類により反応性は異なり $\text{O}_2\cdot^-$ の反応性は低く、 $\text{HO}\cdot$ の反応性は大変高いとされており、系中に存在する共存物質との反応は主に $\text{HO}\cdot$ であるとされている。これらのラジカルは系中に共存する物質が無ければ、過酸化水素の連鎖的な分解に寄与し、最終的には水と酸素に分解する。

したがって、酸化染料中間体が共存する染色系では、生成したラジカル中で主に $\text{HO}\cdot$ が酸化重合反応の開始剤として作用し、プレカーサーであるアミン体を酸化してイミン体にする過程における

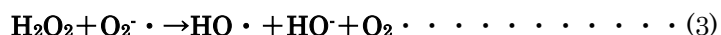
Wurster salt[11]の生成に関与していると考えられる.

4.2 ラジカル生成機構

$\text{HO}\cdot$ や $\text{O}_2\cdot$ の生成機構であるが、上述したフェントン反応に従えば、 $\text{HO}\cdot$ は(1)式に、 $\text{O}_2\cdot$ は(2)式により生成することになる. 羊毛繊維に存在する遷移金属イオンは表 1 にあるように主に銅と鉄であるが、これらの酸化数により一連のラジカル反応の機構が異なるものとなる.

Fukatsu ら[4]は、既に述べたように[Cu(II)/羊毛錯体]/過酸化水素系での主反応を Haber-Weiss 反応であるとしている. この反応では $\text{HO}\cdot$ はフェントン反応の(1)式で生成するが、連続的に反応が進行するために溶存酸素からの $\text{O}_2\cdot$ が酸化型金属イオンの還元剤として作用することになる. もし、この機構が酸化重合反応に関与しているとするれば、EDTA/アスコルビン酸添加染色系では、羊毛繊維中に含まれる遷移金属は酸化数が低い還元型で存在することになる.

これに対し、金属イオンが空気酸化を受け酸化数の高い酸化型で存在した場合、過酸化水素が遷移金属に接触した時点での反応は(2)式により進行し $\text{O}_2\cdot$ が生成する. この時、金属イオンは還元型に遷移される. さらに、この還元型金属イオンに過酸化水素が反応すると(1)式のように $\text{HO}\cdot$ が生成する. この反応機構であれば、1つの金属イオンが酸化数に応じて酸化剤および還元剤として働くことになるが、この機構では後ほど説明する図 7 に示した現象から難しいように考えられる. この考えに従えば、羊毛繊維中に存在する金属イオンが酸化型であれば、開始剤として働く $\text{HO}\cdot$ の生成は難しいことになる. しかし、 $\text{O}_2\cdot$ は過酸化水素の連続的分解に寄与し、



のように $\text{HO}\cdot$ を生成することはよく知られており[5]、過酸化水素が存在すれば $\text{HO}\cdot$ の生成は十分に起こり得るものと考えられる.

以上のように、ラジカル反応が関与する反応系は複雑であり、繊維表面での酸化重合反応に関与するラジカル反応を特定することは難しい. しかし、以下にこれまで述べたラジカル生成機構を参考に可能な範囲で繊維表面での酸化重合挙動について考察を試みることにする.

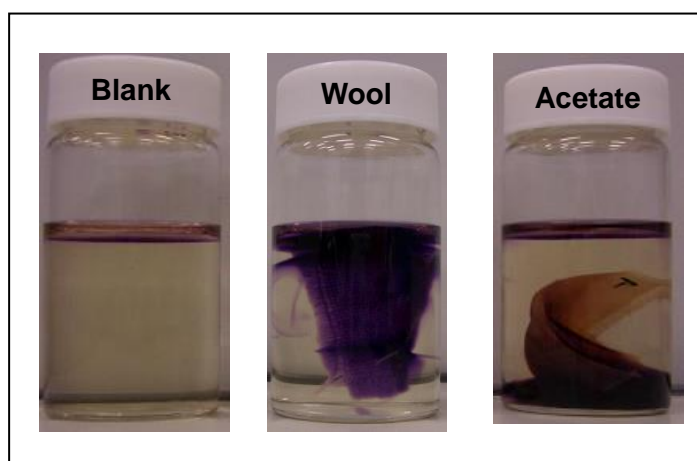


Fig.7 The sample of dye solution and wool and acetate fabric dyed at 30°C for 30 minutes with pAP/pAOC system using the standard dyeing condition.

4.3 EDTA/アスコルビン酸/過酸化水素染色系でのラジカル反応

まず、本研究で用いた染色溶液には還元剤として働くアスコルビン酸が添加されているため、溶存酸素の $O_2\cdot$ はトラップされている。このことから、繊維表面で継続的に繰り返されているラジカル反応に少なくとも溶存酸素由来の $O_2\cdot$ の関与はないものと考えられる。そうであれば、金属イオンの還元は(2)式の反応によることになる。しかしながら、この反応は(1)式の反応に比べ反応は緩慢であるとされており[12,13]、既に述べたように(1)式と(2)式の交互反応がスムーズに進行しているとは考えがたい。

このことは、図 7 のアセテート染色挙動からも支持される。この図は羊毛布とアセテート布を同一染色溶液で 30 分間染色した時の染色の様子を撮影した写真である。

羊毛布では布周辺に紫色の重合染料が沸き立ち揺らいでいるように見えるが、アセテート布では布の周辺に重合染料は見えず、繊維が橙色に染色されている様子が観察できる。

しかし、アセテート布も染色初期の様子を示した図 5(10 分処理)では、布およびその周辺に紫色の重合染料が観察されており、染色初期では羊毛布と同様の反応が進行していることは間違いない。したがって、アセテート布の場合、染色時間が長くなるにしたがい繊維周辺の重合酸化染料が消失していくと考えられる。この現象は過酸化水素を用いた酸化染料染色系では酸化重合反応と酸化分解反応の両方が同時に進行していることを如実に表す現象である[7]。すなわち、アセテートの染着挙動は、繊維表面に露出している金属の触媒活性が染色時間と共に低減し重合染料の生成が抑制されたのに対し、染浴中の過酸化水素の酸化作用力には変化なく重合染料を分解するためと考えられる。また、このような触媒不活性化は(2)式の反応による金属イオンの還元がスムーズに進行していないことを示すものである。

一方、染色溶液内での条件は同じであることから、羊毛でも同様の分解反応は進行していることになる。しかし、羊毛では染浴中の重合染料濃度は増加している。この現象は酸化重合反応が酸化分解反応よりも優勢であることを示すものである。言い換えれば、羊毛繊維表面層でラジカル反応とそれに引き続き起こる酸化重合反応が持続し、酸化分解される以上に重合染料を生成していることになる。そのためには、上述したような過酸化水素と金属イオン間での(1)式と(2)式の交互反応によるのではなく、ラジカル反応をスムーズに進行させる別の機構の関与が強く示唆される。この機構の一つの可能性は Nakamura ら[3]が提唱している細胞膜複合体の δ 層が電子移動担体として働き、羊毛内部のジスルフィド結合との共役酸化還元機構が挙げられるが、本研で得られた結果からは明確なことは言えない。この機構を含めラジカル生成反応については、引き続き第 3 章の第 2 節で検討する。

5. 結論

羊毛繊維への酸化染料染着にとって細胞膜複合体は繊維上での酸化染料の重合反応に寄与する羊毛固有の因子を含む組織として重要な役割を果たしている。この羊毛固有の因子を明らかにすることを目的として、細胞膜複合体の微量構成成分である金属イオンの作用について検討した。

まず、金属キレート剤である EDTA により前処理した羊毛試料を EDTA/アスコルビン酸添加系染色システムで染色した結果、EDTA 水溶液での前処理条件が厳しくなるほど処理布での染着量は低下することが見出された。羊毛繊維内に含まれる金属濃度を測定したところ、EDTA 処理によって減少す

る金属もあったが、遷移金属である銅や鉄の含有量には変化が見られなかった。このことから、染着量の低下は繊維内の金属錯体構造の安定化によるものであると推察された。さらに、金属イオンの導入効果を調べたところ、実験に供した染色系すべてで未処理および EDTA 前処理布のいずれも遷移金属イオン導入試料で染着量の増加が認められた。

また、本研究で用いた EDTA/アスコルビン酸添加染色システムは、第 1 章第 2 節で報告したように絹やナイロンを染色しないシステムであるが、チタン酸化物により艶消し加工されたナイロンおよびアセテートは染色された。このことから、金属イオンが酸化重合反応に深く関わっていることが確認できた。

以上の結果を総合すると、

- (1) 細胞膜複合体の微量構成成分である遷移金属イオンは酸化重合反応の触媒として作用している。
- (2) 過酸化水素が金属イオンとの間で一分子酸化および還元により分解し生成するラジカルが酸化重合反応の反応開始剤として関与している。

ことが明らかになった。

第2節 羊毛繊維の酸化染料染色におけるジスルフィド結合の役割

1. 緒言

第3章の第1節において艶消し剤で加工されたアセテート布およびナイロン布は染色直後すぐに金属酸化物の触媒活性により重合染料を生成するが、染色時間と共に金属酸化物の触媒活性が低減し、重合染料の生成が抑制されるような様子を観察した。一方で、同一染色溶液条件下において羊毛布ではアセテート布およびナイロン布と同様に分解反応が進行していることになるが、羊毛布の染浴中の酸化重合染料濃度は増加している。この現象は、酸化分解反応よりも酸化重合反応が優勢であることを示すものである。つまり、言い換えれば、羊毛の繊維表面層でラジカル反応とそれに引き続き起こる酸化重合反応が持続し、酸化分解される以上に重合染料を生成していることになる。そのためには前節で示したような過酸化水素と金属イオン間での交互反応によるものではなく、ラジカル反応をスムーズに進行させる別の機構の関与が強く示唆される。この機構の可能性として Nakamura ら[14]が提唱している細胞膜複合体の δ 層が電子移動媒担体として働き、羊毛内部のジスルフィド(-SS-)結合と共役酸化還元反応機構が挙げられる。この-SS-結合はケラチン繊維の機械特性および化学特性に重要な役割を果たしている。既によく知られているように、-SS-結合は機械的作用に対してチオール(-SH)基への変換反応を引き起こすこと、酸化・還元剤の作用を受け容易に酸化、還元される。また、紫外線照射により、引き起こされる自家蛍光に対する消光作用[15]や-SS-結合を形成していないフリーの-SH基がフリーラジカル捕捉剤として作用することなどが知られている[16]。酸化染料による染色は過酸化水素のラジカル分解が関与しており、-SS-結合と-SH基の酸化還元反応が何らかの影響を及ぼしている可能性が考えられる。

したがって、本節では前節と同様に二環体重合染料を形成するプレカーサーおよびカップラーとの組み合わせを用いて、羊毛繊維への酸化染着挙動におよぼす-SS-結合の酸化還元前処理の影響について検討した。

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

酸化染料中間体はパラアミノフェノール(pAP)[XVIII]、パラフェニレンジアミン(pPDA)[I]、ジアミノトルエン二塩酸塩(pAT)[XI]、パラアミノオクトクレゾール(pAOC)[XXXV]を使用した。その他、25%アンモニア水、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)、L(+)-アスコルビン酸、過酸化水素、チオグリコール酸、ジチオグリコール酸は市販試薬1級あるいは特級を使用した。

2.3 羊毛試料の前処理

2.3.1 過酢酸および酢酸水溶液処理

30℃の蒸留水であらかじめ30分間膨潤させた試料羊毛布を0.3%過酢酸水溶液あるいは0.3%酢酸水溶液で浸漬処理した。処理は浴比1:50, 30℃に調温した恒温槽中で所定時間攪拌(100rpm/min⁻¹)させながら行った。処理後、蒸留水で1分間洗浄し、さらに1分間洗浄した後、ろ紙に挟んで自然乾燥させた。

2.3.2 チオグリコール酸溶液処理

30℃の蒸留水で30分間膨潤させた試料羊毛布を10⁻¹mol/Lチオグチコール酸水溶液で浸漬処理した。チオグリコール酸水溶液はあらかじめpH9.95に調整した0.1mol/L炭酸アンモニウム水溶液を溶媒として使用し、25%アンモニア水を用いてpH9.95に調整したものを使用した。処理は浴比1:50, 30℃に調温させた恒温槽中で所定時間攪拌(100rpm/min⁻¹)させながら行った。処理羊毛試料は蒸留水で繰り返し水洗させた後、pH9.95に調整させた0.1mol/L炭酸アンモニウム水溶液に浸漬し、その後染色に供した。

2.3.3 ジチオグリコール酸前処理

沸騰させた蒸留水で5分間膨潤させた羊毛試料布を10⁻¹~10⁻⁴mol/Lジチオグリコール酸水溶液で浸漬処理した。処理は浴比1:50, 30分, 30℃に調温した恒温槽中で攪拌(100rpm/min⁻¹)させながら行った。処理羊毛試料は蒸留水で繰り返し1分間洗浄した後、ろ紙に挟んで自然乾燥させた。

2.4 FTIR-ATR 測定

赤外線吸収スペクトル測定はフーリエ変換赤外分光計 Nicolet Impact 400D(サーモ・ニコレー・ジャパン社製)を用いて行った。測定は3つ折りにして羊毛試料布をATR法で測定した。条件としては、スキャン回数:64回, Gain:1, 分解能:4cm⁻¹で行った。解析は装置に付属するOMNICソフトを使用した。

2.5 示差走査熱量解析(DSC)

示差走査熱量分析装置 TA2900(テイ・エイ・インストゥルメント社製)を用いて、羊毛繊維の α 結晶融解(崩壊)熱変化を常圧条件下で測定した。測定条件としては、羊毛繊維をはさみで細かく裁断した試料2.0mgを精秤し簡易アルミパンに封入後窒素気流24mL/minの雰囲気下、昇温速度20℃/minで常温から270℃まで測定した。

2.6 ICP 測定

羊毛試料をマイクロウェーブ分解装置専用のテフロン容器に秤量(0.2~0.22g)し、70%硝酸を8ml加え、30分間静置した。静置後、マイクロウェーブ分解装置にセットし、600W, 200℃, 30分で分解した。完全に分解させ、蒸留水で20mlメスフラスコに定容したものを試料とした。測定はICP発光分析装置(ULTIMA2000:堀場製作所製)を用いて絶対検量線法により行った。検量線作成用標準液は26種混合標準液(SPEX社製)100mLを蒸留水で段階的に希釈し、硝酸で酸濃度を調整することによって作成した。

2.7 染色方法

pAP[X VIII]/pAOC[X X X V]系, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/pAOC[X X X V]系のいずれの染色系においても、I液として、プレカーサーおよびカップラーを0.001mol精秤し、それにEDTA0.001molとL(+)-アスコルビン酸0.002molを加え、pH9.95に調整した0.1mol/L炭酸アンモ

ニア水溶液で全容積を 100mL にした。Ⅱ液には、4.5%の過酸化水素水溶液を用いた。染色直前にⅠ液とⅡ液を等量混合し、その pH が 9.95 になるようにアンモニア水により調整したものを染色溶液とした。染色は 100mL の三角フラスコに 10mL の染料溶液を入れ、ウォーターバスで 30°C に調温し、沸騰水で膨潤させた羊毛試料 0.5g を三角フラスコに投入し、静置状態で 30 分間浸漬処理した。染色後、試料を蒸留水で 1 分間洗浄し、再び 1 分間蒸留水で洗浄し、その後、ろ紙に挟んで自然乾燥させた。

2.8 表面染料濃度の測定

染色試料の染着量は、同時測光方式分光色差計 SQ-2000(日本電色工業株式会社)を用いて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示した。なお、pAP/pAOC 系では 480nm、pPDA/pAOC 系では 520nm、pAT/pAOC 系では 520nm であった。

3. 結果

3.1 過酢酸処理の影響と染色性

3.1.1 FTIR-ATR 測定

図 1 は過酢酸処理による繊維表面層の酸化の程度を測定した FTIR-ATR スペクトルである。過酢酸

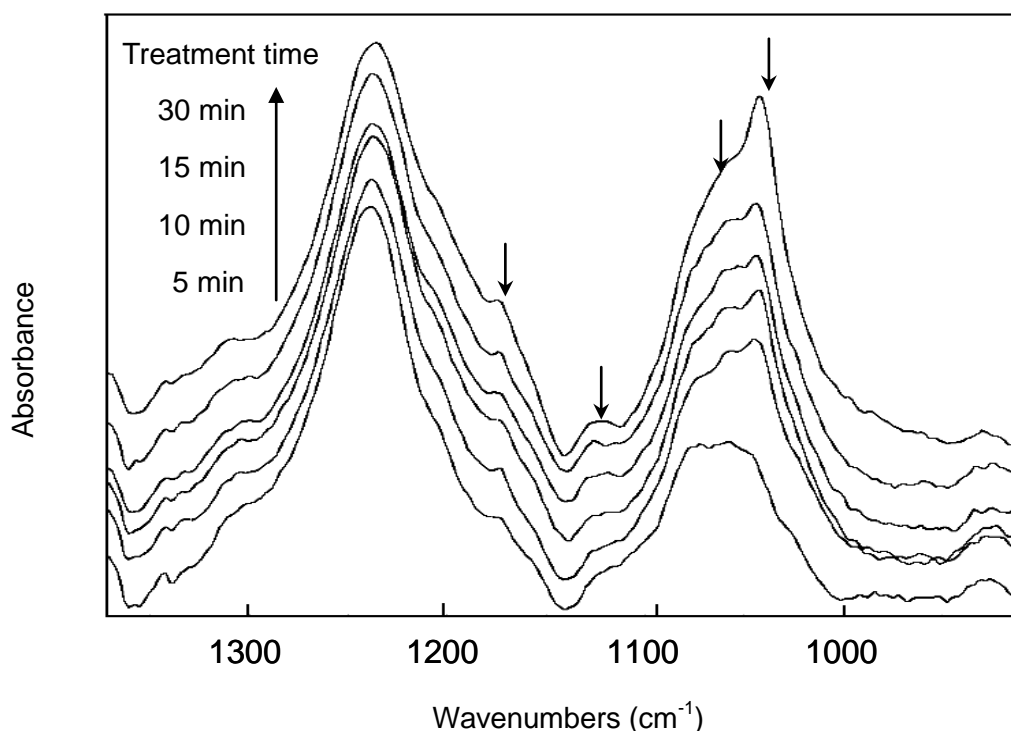


Fig. 1 Sulfur-oxygen region of the ATR infrared spectra of peracetic acid oxidized wool samples.

(→: the characteristic infrared band frequencies of sulfur-oxygen groups.)

処理による-SS-結合の酸化は、シスチンモノオキシド、シスチンジオキシドおよびステイン酸の生成により評価される。それぞれの特性のピークは、 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ の波数帯に検出される。図1では、 1040cm^{-1} と 1175cm^{-1} にシステイン酸残基(-SO₃)の特性吸収ピークが検出されるが、その吸収強度が過酢酸処理とともに増大するところがある。また、シスチンモノオキシド(1075cm^{-1})とシスチンジオキシド(1120cm^{-1})に帰属される吸収帯も若干であるが見受けられる。

3.1.2 DSC 測定

DSC 測定では中間径フィラメント(IF)の α 結合の融解挙動が評価されるが、この融解ピークの形状および面積はIF構成分子間あるいはIF/IFAP(中間フィラメント連結タンパク)間の-SS-結合の状態に影響されることが、Schulte[17]やOshakiら[18]によって報告されている。

そこで、繊維内部、特にコルテックス細胞内での-SS-結合におよぼす過酢酸処理の作用について、常圧DSC分析により評価した(図2)。図中の $230\sim 240^\circ\text{C}$ の吸熱ピークは α 結晶の融解ピークであるが、このピーク面積は過酢酸処理時間と共に減少している。このことから、過酢酸処理により繊維内部の-SS-結合にも影響を受け、少なくともIF周辺の-SS-結合は切断されているものと考えられた。

3.1.3 含有金属におよぼす過酢酸処理の影響

前節において繊維内に含まれる遷移金属イオンが酸化重合反応の不可欠な因子であることを明らかにした。ここでは、過酢酸処理による含有金属イオンへの影響について前節と同様にICP-AESにより測定した。表1に未処理羊毛試料と30分過酢酸処理試料の結果を示す。

表から明らかなように、過酢酸処理によりコバルト、クロムおよびマンガンが検出限界以下に、亜鉛は10%程度まで減少したが、銅および鉄は未処理羊毛布の値とほぼ同様の値を示した。Nakamura

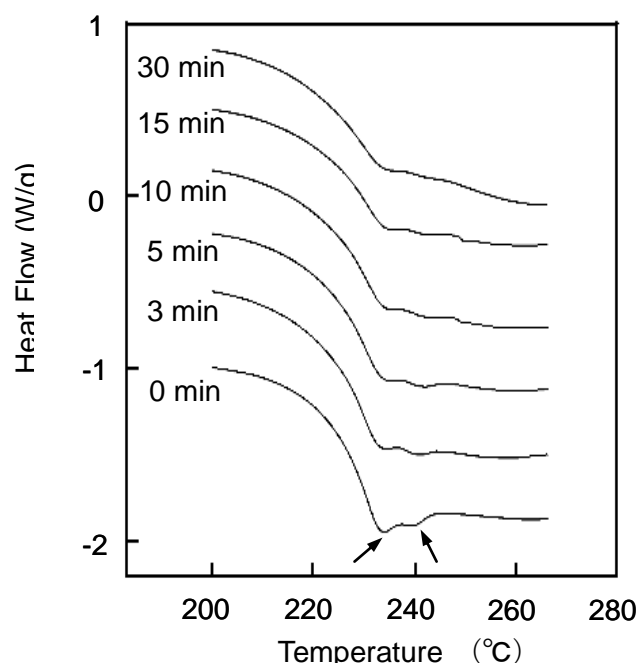


Fig.2 DSC curves of peracetic acid oxidized wool samples.

(Time in the figure: treatment time with 0.3% peracetic acid solution.)

ら[19]はギ酸や酢酸水溶液処理により銅および鉄イオンが抽出されることを報告しているが、本実験では過酢酸処理水溶液処理により銅および鉄イオンは抽出されていない。この違いは酢酸濃度や処理温度等の条件によるものと考えられる。つまり、本実験の処理条件では配位結合により錯体構造を形成する銅や鉄は抽出することはできないが、構成タンパク質と単純にイオン結合している典型および遷移金属イオンが抽出されたと考えられる。

3.1.4 過酢酸処理羊毛布の染色性

これまでの結果から、以下の染色実験に用いる過酢酸処理試料は、繊維表面層の-SS-結合だけでなく、コルテックス細胞内の主に親水領域に局在する-SS-結合も酸化され、遷移金属イオンの一部が抽出された試料である。この過酢酸処理布を pAP[X VIII]/pAOC[X X X V]系、pPDA[I]/pAOC[X X X V]系および pAT[X I]/pAOC[X X X V]系で 30°C、30 分間染色した場合の相対染着量を図 3 に示した。相対染着量は染色未処理試料の K/S 値([K/S]_s)に対する染色処理羊毛試料の K/S 値([K/S]_T)の比とした。

この図から、いずれの染色系においても過酢酸処理により相対染着量が低下することがわかる。その低下挙動は、いずれの染色系においてもわずか 3 分処理で著しい低下が認められ、10 分以上の処理でほぼ一定の染着量を示した。

この染着量の低下は、上述した過酢酸処理によってもたらされた含有金属イオンの減少、あるいは-SS-結合の解裂が原因として考えられる。そこで、まず酢酸水溶液による前処理の影響を検討した。

図 4 に 0.3%酢酸水溶液で所定時間処理した羊毛布を図 3 と同様の方法で染色した結果を示した。

図から明らかなように、酢酸処理によっていずれの染色系においても未処理羊毛布に比べ染着量は

Table 1 ICP-AES multielemental analysis for untreated and 0.3% peracetic acid-oxidized wool fabric

Element	ICP-AES analysis [ppm]	
	Untreated sample	0.3% peracetic acid oxidized sample ¹
Co	0.46	ND
Cr	0.43	ND
Cu	3.2	2.8
Fe	11.0	11.3
Mn	1.8	ND
Zn	93.0	10.1

*: ND means that only a few values cannot be detected

¹: at 30°C for 30min

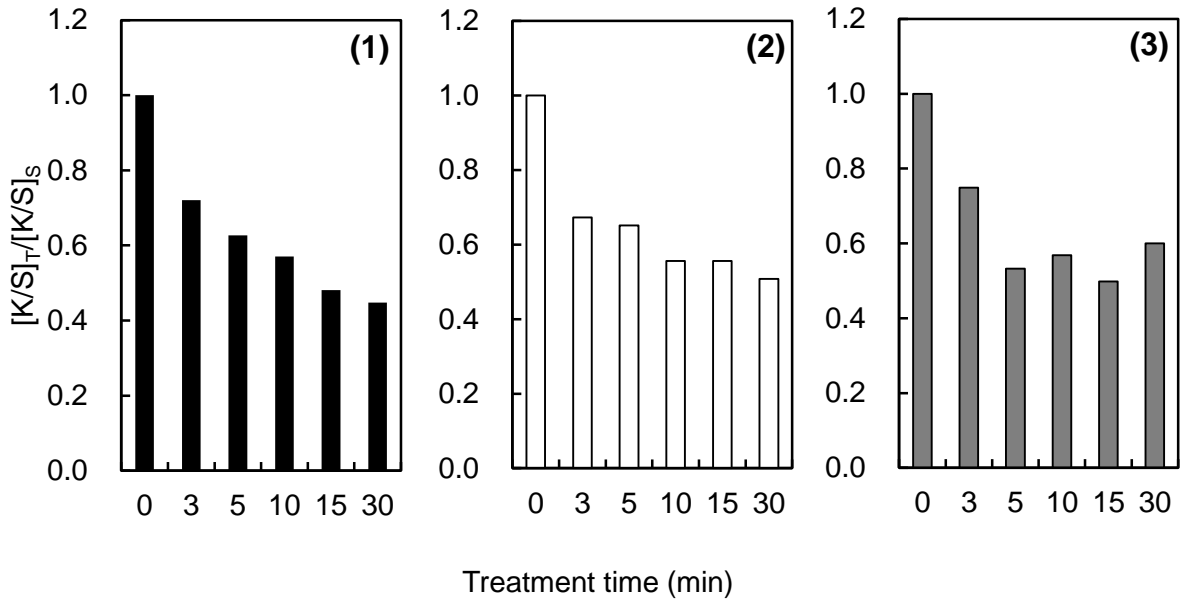


Fig. 3 The relative dye uptakes of wool samples oxidized with 0.3% peracetic acid solution for the different treatment times at 30°C. Dyeing carried out using pAP/pAOC couple system (1), pPDA/pAOC couple system (2) and pAT/pAOC couple system (3) with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.

$[K/S]_s$: K/S value of the untreated fabric,

$[K/S]_T$: K/S value of the treated fabric.

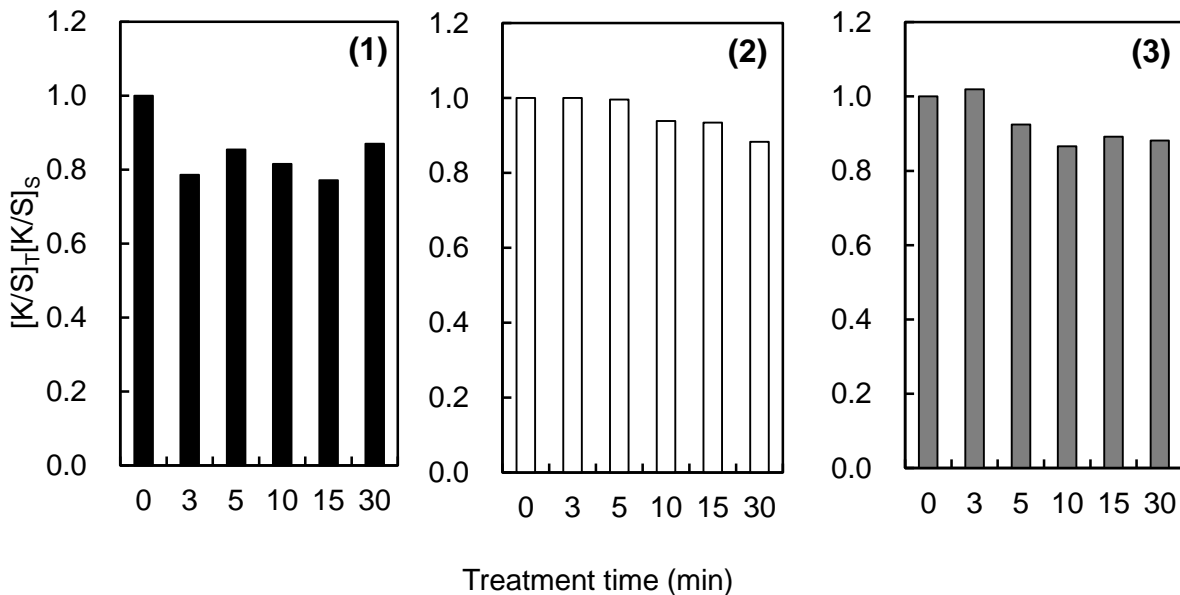


Fig. 4 The relative dye uptakes of wool samples treated in 0.3% acetic acid solution with the different treatment times at 30°C. Dyeing carried out using pAP/pAOC couple system (1), pPDA/pAOC couple system (2) and pAT/pAOC couple system (3) with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.

若干低下するようであった。この染着量の低下は、過酢酸水溶液処理で見られたように酢酸水溶液の抽出作用により、少なくとも繊維表面付近の金属イオンが低下したことによるものと考えられる。このことは、酢酸処理時間による染着量の差異はほとんど見られなかったことから支持される。

しかしながら、図4での染着量の低下は図3でのそれらの低下に比べ小さく、図3での染着量の低下には、過酢酸処理による-S-S結合の解裂が深く関係しているものと推察される。なお、図3では10分以上の酸化処理は染着量にほとんど影響していないことから、酸化重合反応に寄与している-S-S結合は、酸化処理初期に酸化される部位に存在する-S-S結合であると考えられる。

ここで、-SS結合の関与を確かめるため、-SS結合の還元切断の影響について調べることにした。

3.2 チオグリコール酸処理羊毛布の染色性

3.2.1 還元状態での染色

-SS結合はチオグリコール酸等の還元剤により切断され、-SH基に変化することはよく知られている。まず、この-SH基を保持した状態での染色挙動を検討した。図5にチオグリコール酸処理の処理時間と染着量の関係を示した。染色は、図3と同様の条件で行った。この図から、チオグリコール酸処理羊毛布の染料吸着がいずれの染色系においても還元処理時間の増加とともに低下していることがわかる。

3.2.2 再酸化状態での染色

図6はチオグリコール酸処理後、十分水洗、乾燥した試料を1日放置し、空気酸化させた試料布の染色性を示した。この図から、いずれの系も染着量は処理時間に関係なく若干低い値を示しているが、再酸化により還元処理前の染着量までほぼ回復することがわかる。

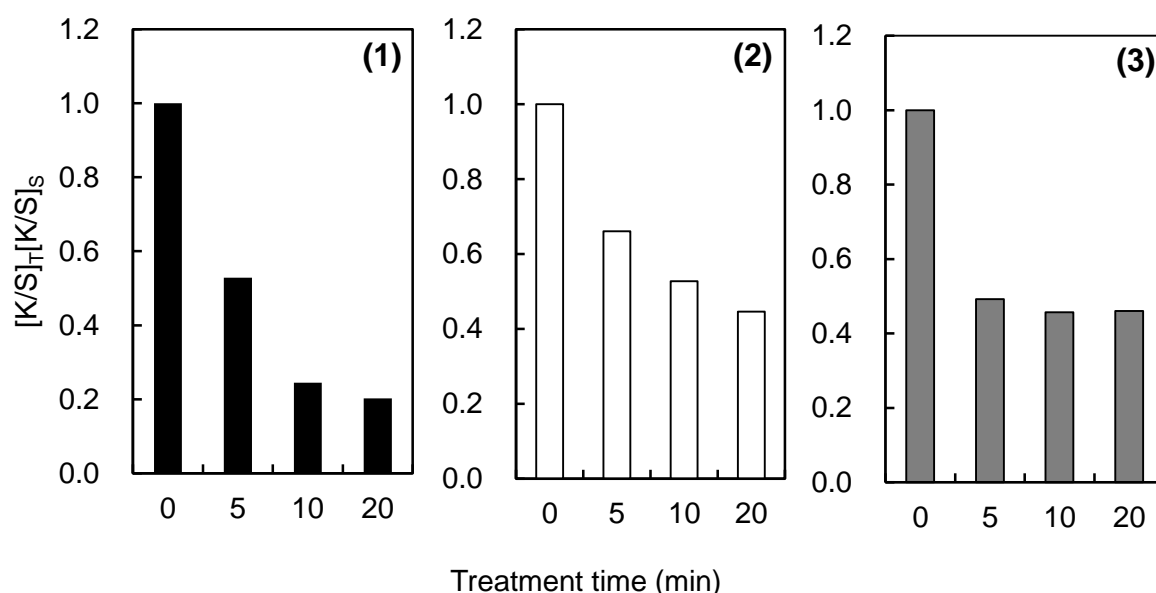


Fig. 5 The relative dye uptakes of wool samples reduced in 10^{-1} mol/L thioglycolic acid solution (pH 9.95) with the different treatment times at 30°C . Dyeing carried out using pAP/pAOC couple system (1), pPDA/pAOC couple system (2) and pAT/pAOC couple system (3) with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.

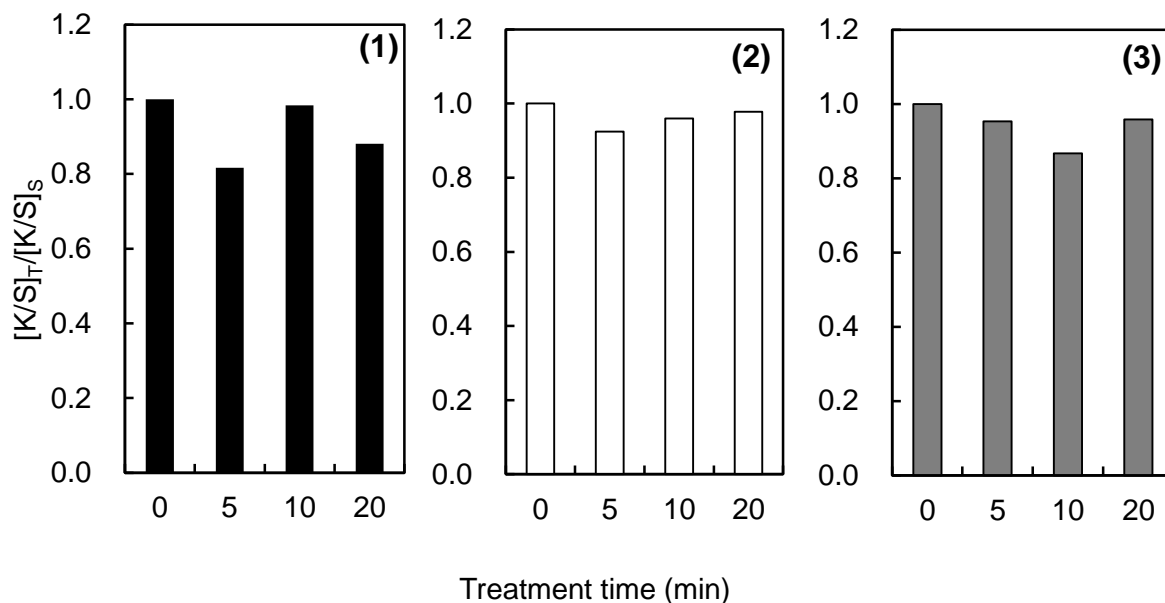


Fig.6 The relative dye uptakes of thioglycolic acid treated wool samples reoxidized by air at room temperature for 24 hours. Treatment time shows time of thioglycolic acid treatment. Dyeing carried out using pAP/pAOC couple system (1), pPDA/pAOC couple system (2) and pAT/pAOC couple system (3) with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.

以上のように、チオグリコール酸での還元処理による-SS-結合の切断量および空気酸化による-SS-結合への再酸化度については測定していないが、-SS-結合の状態により酸化染料の染着量が変わることは、酸化染料の染着機構に-SS-結合が重要な役割を果たしていることは間違いないといえる。

4. 考察

既に述べたように、本実験で使用したプレカーサーとカップラーの組み合わせは二環体重合染料を生成する。この二環体重合反応システムでのケラチン繊維に対する染色機構を、これまでに明らかになった実験事実と溶液中で明らかにされている酸化重合反応機構[20]に基づき考えると、図7に示したような染色機構モデルとなる。このモデルでの酸化重合反応は染液/繊維界面、すなわち繊維表面域で進行する。

まずステップ1では、繊維表面に露出している細胞膜複合体に含まれる微量金属が触媒となり過酸化水素が分解されラジカルが生成する。ステップ2において、そのラジカルがプレカーサーを酸化し活性中間体(イミン体)を生成する。さらに、ステップ3でこの活性中間体がカップラーと反応しロイコインド染料(ロイコ体)を生成する。ステップ4は、ほとんどのロイコ体が繊維表面で酸化され酸化体として繊維内に浸透吸着する。なお、このステップが酸化染料染色での律速段階となる。

本実験では、ケラチン繊維を構成する-SS-結合の解裂が酸化染料の染着を抑制する結果が得られたが、このことは-SS-結合がこの酸化重合染着機構に何らかの形で関与していることになる。そこで、このモデルに基づき-SS-結合の作用についての考察を試みる。

ところで、-SS-結合は繊維内部(一部繊維表面)に存在する。したがって、酸化重合反応に関与するのであれば、ステップ1での過酸化水素のラジカル形成反応あるいはステップ4でのロイコ体から酸化体への酸化反応かのいずれかである。まず、ステップ4での関与について考察する。

4.1 ステップ4での関与

上で述べたようにステップ4には、ロイコ体が酸化体に酸化される反応が含まれている。この酸化反応に-SS-結合が関与しているとすれば、-SS-結合が解裂されることで酸化反応が抑制され見かけ上染着量が低下したと考えることができる。もし、ロイコ体として吸着し酸化が抑制され、一部のロイコ体が有色のインド染料になっていないとすれば、染色布を空気に長時間曝すことで酸化され表面濃度が増加するかもしれない。そこで、未処理布と10分間過酢酸処理した羊毛布を pAP[X VIII]/pAOC[XXXX V]系、pPDA[I]/pAOC[XXXX V]系、pAT[X I]/pAOC[XXXX V]系で30分、30℃染色した羊毛布のK/S値の経時変化を調べた(図8)。

図8から明らかなように、未処理および過酢酸処理試料のいずれの試料においても、pPDA[I]/pAOC[XXXX V]系とpAT[X I]/pAOC[XXXX V]系において染色直後より染色10日あるいは20日後にK/S値が若干増加する傾向は認められたものの、この増加はわずかなものであり、染着した酸化重合物は酸化体で存在しているものと考えられた。また、-SS-結合の酸化解裂の影響もほとんど見られないことから、ロイコ体の酸化に-SS-結合はほとんど関与していないものと言える。ただし、図8の比較では、過酢酸処理布の方が、退色が明らかになっており、-SS-結合は染着染料の酸化分解反応に関与しているものと考えられた。

4.2 ステップ1での関与

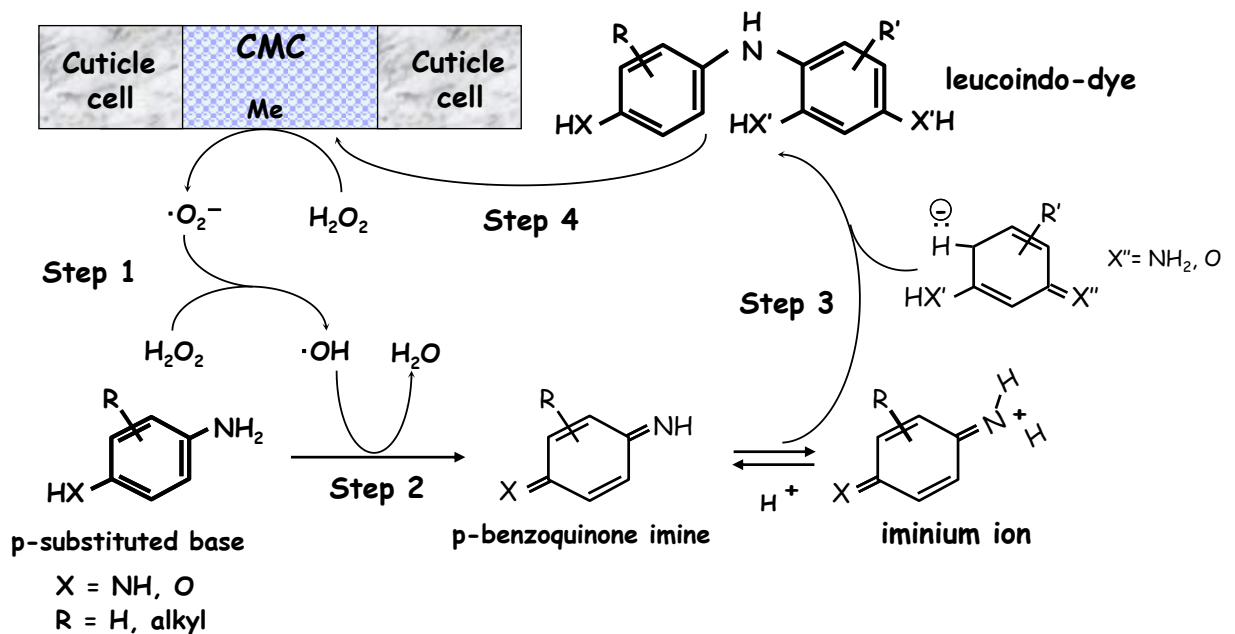
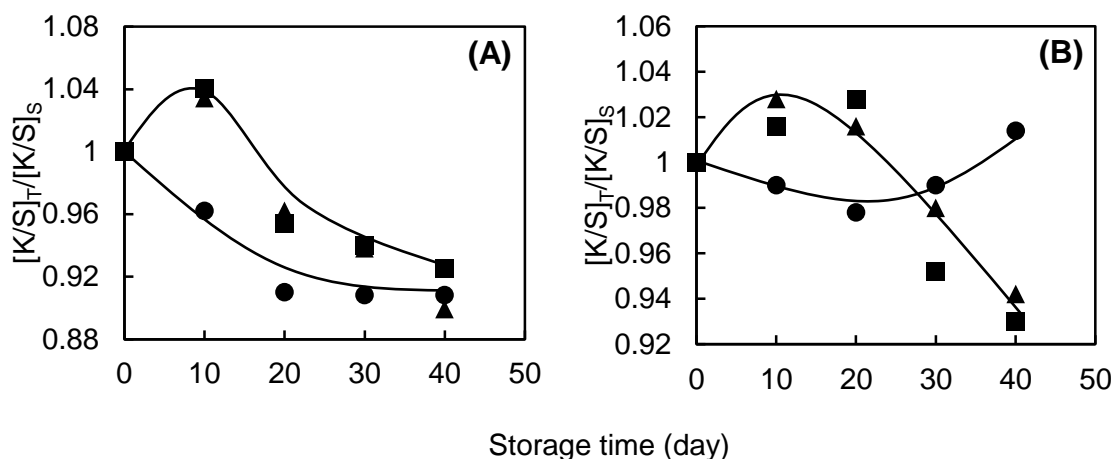


Fig. 7 Mechanistic scheme of dinuclear indo dye formation into the wool fiber under the oxidative dyeing system with hydrogen peroxide.



● : pAP/pAOC system, ■ : pPDA/pAOC system, ▲ : pAT/pAOC system

Fig. 8 Relationship between relative K/S value of the dyed wool sample exposed with air and the storage time at ordinary temperature and humidity in a dark room. (A) the intact wool sample, (B) the peracetic acid treated wool sample.

ステップ1はラジカル生成反応への関与が考えられる。まずは、ラジカル生成に-SS-結合が媒体として直接関与し、-SS-結合の解裂によりラジカル生成能が低下したと考えることができる。-SS-結合の反応は-SS-/SH 交換反応であるが、低分子アミノ酸であるシスチンもシステインへの-SS-/SH 交換反応が $Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III)$ の酸化還元反応を引き起こす原理により鉄イオンの分析に応用されている[21]。このように、低分子チオール化合物にも羊毛内部に存在する-SS-結合と同様の-SS-/SH 交換反応が期待されている。そこで、分子内に-SS-結合をもつジチオジグリコール酸を導入しその効果について検討した。

図9は未処理羊毛布を $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ のジチオジグリコール酸水溶液で処理し、これまでと同様の方法で染色を行った結果である。その結果、ジチオジグリコール酸の処理濃度が高くなるにしたがい染着量が低下する結果となった。また、過酢酸処理布では添加の効果が全く認められなかった。これらの結果から、繊維内に存在する-SS-結合はラジカル生成の触媒として直接作用しておらず、羊毛繊維固有の-SS-結合はラジカル生成反応に間接的に作用するものと考えられた。また、繊維内部に吸着したジチオジグリコール酸はステップ1でのラジカルの生成反応を阻害するように働くことから、同じ-SS-結合であっても、羊毛繊維固有の-SS-結合はジチオジグリコール酸の-SS-結合にはない構造を有していることが、間接的なラジカル生成反応に係わっているように思われる。

以下では、羊毛繊維固有の-SS-結合の間接的な作用機構およびジチオジグリコール酸の-SS-結合にはない構造的関与について、可能な範囲で考察を試みる。

4.3 電子伝達機能

艶消し加工されたナイロンおよびアセテート繊維では、一定の時間経過した後重合染料の生成が抑制されたのに対し、羊毛繊維では酸化重合反応が持続し染着量が増大している。この現象は、前者で

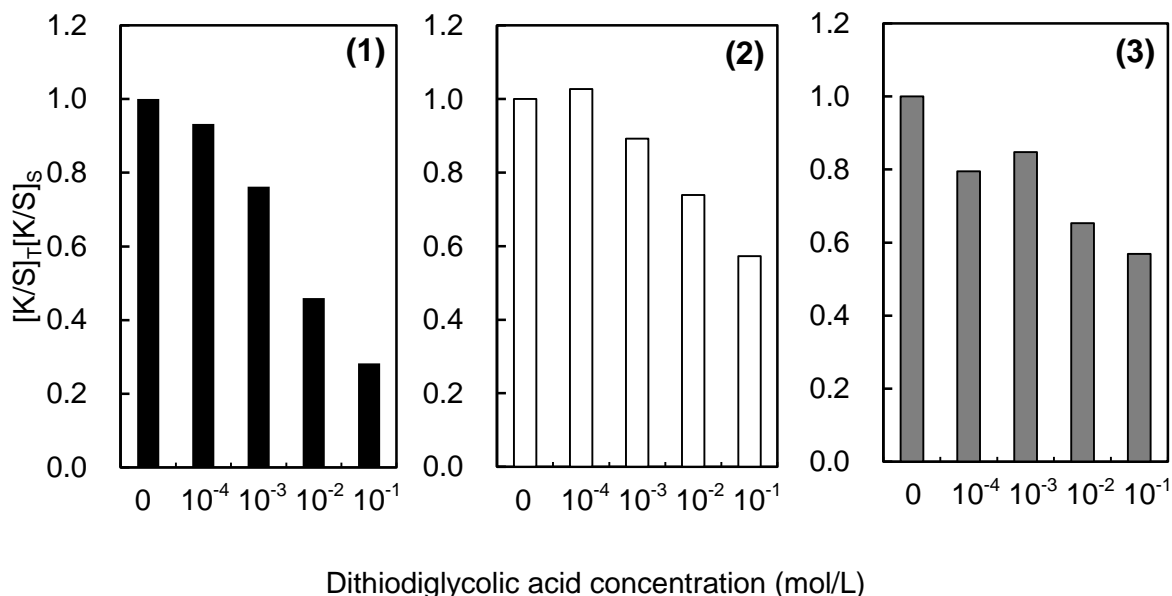


Fig. 9 The relative dye uptakes of wool samples treated in dithiodiglycolic acid solution with the various concentrations at 30°C for 30 min. Dyeing carried out using pAP/pAOC couple system (1), pPDA/pAOC couple system (2) and pAT/pAOC couple system (3) with ascorbic acid and EDTA at 30°C for 30min.

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り、後者では繊維表面層でラジカル反応と引き続き酸化重合反応が進行していることに原因するものである。言い換えれば、繊維内に存在する微量遷移金属の触媒能の持続性に依存しているといえる。この触媒機能の持続性は、繊維内での遷移金属の触媒能を持続するサイクリックなレドックス反応(触媒サイクル)が構築されているかいないかに関わっている。この触媒サイクルに羊毛繊維固有の-SS-結合が関与し、ラジカル生成反応に間接的に作用しているものと考えている。

では、羊毛繊維で推定できる金属触媒サイクルはどのように考えられているかであるが、我々は、Nakamuraら[14]により提案された電子伝達機能と同一の機構が関与するものと考えた。彼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、その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、この反応に繊維内の-SS-/SH 交換反応が深く関わっていることを確認した。さらに、この反応には細胞膜複合体の δ 層に含まれる鉄や銅イオンがメディエーターとして働いていることも明らかにした。そして、これらの実験事実に基づき、細胞間充填物(δ)層にレドックス反応を媒介とする機能があるとした電子伝達機構を提案した。この機構は、古賀ら[23]が行ったロイコナフタザリンによる染色において、ギ酸処理により細胞膜複合体を改質した羊毛を染色した場合、染浴中のロイコ染料の酸化着色が抑制されることから支持された。したがって、Nakamuraらの提案した電子伝達機構に従えば、金属イオンと-SS-結合とで構築される触媒サイクルとして2つのモデルが考えられる(図10)。

この2つのモデルは、過酸化水素と金属イオン間での反応が一電子酸化反応あるいは還元反応かに

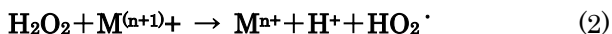
よるものである。これらのモデルでは、電子は伝達の方向が異なり、また生成ラジカルも異なる。

モデル A では、電子は繊維内から過酸化水素へと伝達し、過酸化水素は金属イオンとの間で



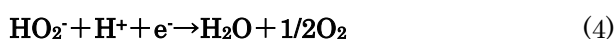
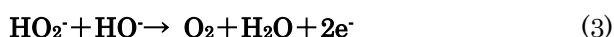
のように、一電子酸化反応し、 $\text{HO}\cdot$ が生成する。

モデル B では、電子は過酸化水素から繊維内へと伝達し、過酸化水素は金属イオンとの間で



のように一電子還元反応し、 $\text{HO}_2\cdot$ が生成する。

ここで、 X_{red} と X_{ox} は繊維内でレドックス反応種を示している。例えば、繊維中に拡散した過酸化水素の解離イオンであるパーヒドロキシアニオンが考えられ、その反応は



のように反応し、電子伝達サイクルに寄与すると考えられる。

これらのモデルのうち、モデル A は繊維内の-SH 基が電子を供給する電子伝達系で、酸化数の低い還元系とするモデルである。しかし、このモデルはチオグリコール酸で還元したモデルとなるが、図 5 に示したように染着量は低下しており、このモデルでは過酸化水素と金属イオンとの反応がスムーズに進行しないと考えられる。したがって、一電子還元反応である-SS-結合が電子受容体として作用するモデル B の機構が基本機構であると考えられる。

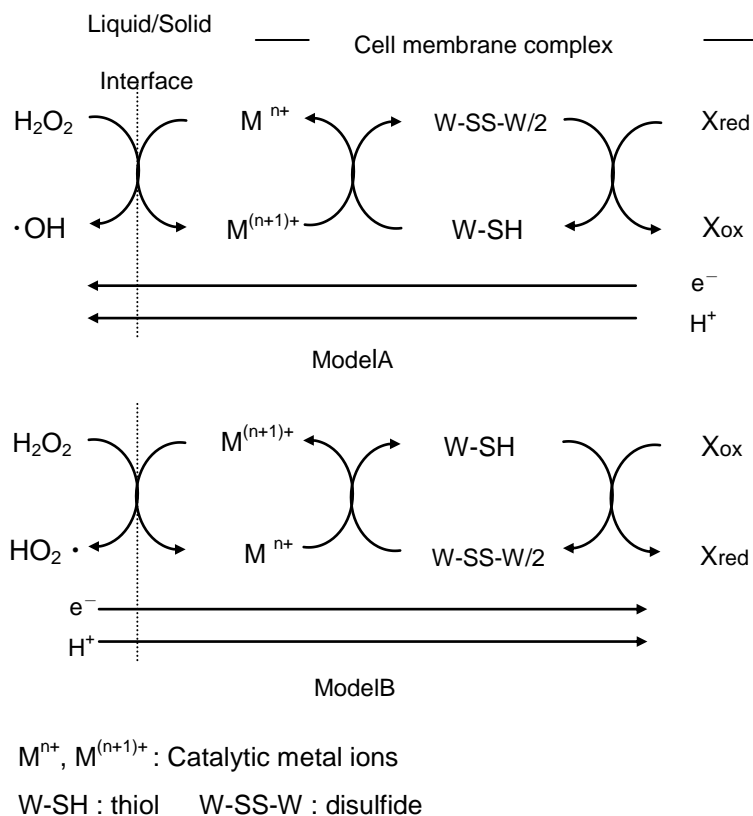


Fig. 10 Catalytic metal conjugated redox system through the cell membrane complex.

しかし、図 9 に示したように-SS-結合を有するジチオジグリコール酸処理は逆にラジカル生成反応を阻害しており、ジチオジグリコール酸処理繊維ではモデル B に示した電子伝達機構は当てはまらないことになる。このことに関しては、既に述べたようにジチオジグリコール酸の-SS-結合には、羊毛繊維固有の-SS-結合が有している構造がないことに関係しているものと推慮されるが、具体的には次のように考えることができる。

電子伝達機構において、電子伝達がスムーズに進行するためには、金属錯体と-SS-結合との間で一定の関係が保たれることが必要となる。ジチオジグリコール酸の-SS-結合は一電子を受け取ると $R\cdot S$ と $\cdot S-R$ (R : グリコール酸基) に解離するが、低分子であることからこれらの分子間は静電反発により広がる。それに対し、羊毛繊維固有の-SS-結合は、金属錯体とともにケラチンタンパクネットワーク内の特定位置に存在しており、生成した $K\cdot S$ と $\cdot S-K$ (K : ケラチンタンパク) 間距離の違いはネットワークにより保持されると考えられる。この分子間距離の違いが、その後の電子伝達による-SS-結合の再生に深く関与し、ジチオジグリコール酸の場合、距離が広がりすぎて-SS-結合は再生できず触媒サイクルが構築できなかつたものと推察される。この考えに従えば、図 9 に見られたジチオジグリコール酸のラジカル生成反応の阻害効果が処理濃度とともに強くなることは、処理濃度とともに金属錯体周辺でのジチオジグリコール酸濃度が増大し、金属イオンからジチオジグリコール酸への電子伝達が増大したためであると考えられることにより理解できる。以上の実験結果および考察を総合すると、ケラチン繊維内の-SS-結合はラジカル生成反応には直接作用していないが、金属触媒能の持続を可能とする羊毛繊維固有の電子伝達構造体の電子授与体として、ラジカル生成反応に間接的に作用するものと考えられた。

5. 結論

羊毛繊維への酸化染料の染着挙動におよぼす-SS-結合の影響について、EDTA/アスコルビン酸・二環体重合染料生成染色システムを用いて検討した。その結果、-SS-結合を過酢酸による酸化解裂、チオグリコール酸による還元解裂したいずれの場合も酸化染料染着量を低下させることがわかった。酸化重合反応に果たす-SS-結合の役割について、酸化染料染着機構に基づいて検討したところ、(1)-SS-結合はステップ 4 でのロイコ体の酸化反応には関与していない、(2)ステップ 1 でのラジカル生成反応において、羊毛繊維固有の-SS-結合は遷移金属イオンの触媒能を維持させる上での電子伝達機構の電子授与体として間接的に作用するものと考えられた。さらに、このような電子伝達機構が成立するためには、ケラチン繊維固有のケラチンタンパクネットワーク構造が重要な役割を果たしているものと推定された。

第3章のまとめ

第3章では、羊毛繊維表面における酸化染料の重合反応についての詳しい反応要因およびその機構についての知見を得ることを目的として検討を行った。羊毛繊維への酸化染料染着にとって細胞膜複合体は繊維上での酸化染料の重合反応に寄与する羊毛固有の因子を含む組織として重要な役割を果たしている。この羊毛固有の因子を明らかにすることを目的として、細胞膜複合体の微量構成成分である金属イオンの作用について検討した。その結果、細胞膜複合体の微量構成成分である遷移金属イオンは酸化重合反応の触媒として作用していることが明らかになった。また、過酸化水素が金属イオンとの間で一分子酸化および還元により分解し生成するラジカルが酸化重合反応の反応開始剤として関与していることが明らかになった。さらに、羊毛繊維への酸化染料の染着挙動におよぼす-S-S-結合の影響について検討した結果、過酸化水素のラジカル生成反応において、羊毛繊維固有の-S-S-結合が電子受与体として間接的に作用し、細胞膜複合体内の遷移金属イオンの触媒能を維持させる電子伝達システムが構築されていることも明らかになった。さらに、このような電子伝達機構が成立するためには、ケラチン繊維固有のケラチンタンパクネットワーク構造が重要な役割を果たしているものと推定された。

つまり、羊毛繊維に対する酸化染料染着機構において、羊毛繊維表面で細胞膜複合体の微量構成成分である遷移金属イオンが過酸化水素を分解し、ラジカルを生成させ、そのラジカルが染料中間体であるプレカーサーを酸化し、活性中間体（イミン体）を生成させることから酸化重合反応が開始すると考えられた。さらに、その繊維表面でラジカル生成を持続させる要因として-S-S-/SH 交換反応が深く関わり、-S-S-結合は電子伝達機構の電子授与体として作用するものと考えられた。

参考文献

- [1] WRONZ Communication, “*The Cell Membrane Complex of Wool –A Critical Assessment of the Literature*”, No.C123, September (1992)
- [2] R.H.Mcdougall and R.K.Solanki, *J. Soc. Dyers Colurists*, 94, 207 (1978)
- [3] Y.Nakamura, K.Kosaka, M.Tagata, K.Hirota and S.Kunugi, *The 7thInternational Wool Research Conference, proceedings. I*, 171 (1985)
- [4] K.Fukatsu and T.Takahata, *Textile Res. J.*, 63, 289 (1993)
- [5] M.Hatano and T.Nozawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92, 185 (1971)
- [6] K.R.Millington and L.J.Kirshenbaum *Color. Technol.*, 118, 6 (2002)
- [7] K.Joko, S.Kuwabara, Y.Yoshikatsu and K.Sakata, *Sen’I Gakkaishi*, 63, 205 (2007)
- [8] K.R.Millington, *Color. Technol.*, 122, 49 (2006)
- [9] K.Fukatsu, *Sen’I Gakkaishi*, 46, 186 (1990)
- [10] K.Fukatsu and T.Takazono, *Sen’I Gakkaishi*, 46, 186 (1992)
- [11] M.Hatano and T.Nozawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92, 185 (1971)
- [12] T.Yokoyama, *Cellulose Commun.*, Vol.8, 16 (2001)
- [13] J.Gierer and K.Jamsbo, *J. Wood Chem. Technol.*, 13, 561 (1993)
- [14] Y.Nakamura, K.Kosaka, T.Tada, K.Hirota, S.Kunugi, Proc.7th Inter. Wool Text. Res. Conf., Tokyo, 1, 171, 1985
- [15] K.Stewart, P.L.Spedding, M.S.Otterbun, D.M.Lewis, *J.Appl. Polym. Sci.*, 66, 2365 (1997)
- [16] K.R.Millington, *Color.Technol.*, 122, 49 (2006)
- [17] D.M.Schulte, *Thermochimica Acta*, 46, 9 (1981)
- [18] A.Osaki, K.Yamamoto, and K.Joko, Proceedings of the 24th International Federation of Societies of Cosmetic Chemists Congress, Osaka, PF-204, 1-7 (2007)
- [19] Y.Nakamura, K.Kosaka, M.Tagata, K.Hirota, and S.Kunugi, The 7th International Wool Research Conference, Proceedings, I, 171 (1978)
- [20] N.Teshima, H.Katsumata, M.Kurihara, T.Sakai, T.Kawashima, *Talanta*, 50, 41 (1999)
- [21] C.Robbins, “*Chemical and Physical of Human hair*”, 4th ED., Springer-Verlag, New York, Berlin, Hedelberg, p.311 (2002)
- [22] N.Teshima, H.Katsumata, M.Kurihara, T.sakai, and T.Kawashima, *Talanta*, 50, 41 (1999).
- [23] J.Koga, M.Shibano, and M.Kikuchi, *Sen’i GakkaiNenjitaikai, Preprint*, 193 (1987).

第4章

酸化染料染色羊毛布の変退色挙動におよぼす染色条件の影響

第 4 章

酸化染料染色羊毛布の変退色挙動におよぼす染色条件の影響

これまで羊毛繊維に対する酸化染料染着機構について主に二環体酸化染料を生成する 3 つの組み合わせの酸化染料中間体を用いて検討を行ってきた。それら結果から、酸化染料は繊維表面で酸化重合し、その後、浸透・吸着するという染着機構が考えられた。第 2 章の第 3 節では、繊維内に浸透する酸化重合物について着目し、主に酸化染料中間体としてプレカーサーである pPDA [I]を中心として EDTA/アスコルビン酸添加染色溶液で染色した染色試料の K/S-波長曲線の経時変化について検討を行った。その結果、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pPDA [I]単独系では、繊維表面層での酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられるのに対し、pPDA [I]/RC [X L]系では、繊維表面での酸化重合反応は一部ロイコ体で止まり、酸化体とロイコ体がともに繊維内部に浸透・染着するものと考えられた。しかし、pPDA [I]/RC [X L]系で見られた現象は、EDTA およびアスコルビン酸を無添加系では繊維表面層で酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられた。つまり、EDTA/アスコルビン酸添加系では抗酸化剤として働くアスコルビン酸および金属イオン封鎖剤として働く EDTA が、繊維表面層での酸化電位を低下させたことが繊維表面で酸化重合反応が一部ロイコ体で止まり繊維内部に酸化体とロイコ体がともに繊維内部に浸透・染着する原因であった。したがって、酸化染料染色羊毛布に対する変退色挙動は染色条件の違いが大きく影響するものと考えられた。また、第 3 章の第 2 節で過酢酸処理試料を用いてロイコ体の酸化について-SS-結合が関与しているかを K/S 値の経時変化により調べた。その結果、-SS-結合はロイコ体の酸化にほとんど影響しないとしたが、過酢酸処理布の方が未処理羊毛布よりも退色が若干遅くなっているように思えた。したがって、染着した酸化染料の退色には基質である羊毛繊維の構成成分および物理化学的構造の影響が関与する可能性があると考えられる。

しかしながら、酸化染料の変退色挙動について染色条件の違いや羊毛繊維の構造の影響を系統的に検討した報告は見当たらない。そこで、第 4 章では、染着した酸化染料の変退色におよぼす因子の退色寄与度および作用を調べることを目的として染料中間体の組成、染色条件(アルカリ、 H_2O_2 濃度、添加剤)および繊維構造の影響について検討を行った。また、第 2 章の第 3 節の pPDA [I]/pAOC [X X X V]染色系に加えて pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]染色系、および pAT [X I]/pAOC [X X X V]染色系で生成する二環体酸化染料による変退色挙動を検討し、酸化染料染着機構について再確認することとする。

第4章 酸化染料染色羊毛布の変退色挙動におよぼす染色条件の影響

1. 緒言

ヘアカラーリング剤は使用する染料の種類や染色効果の持続力に応じて一時染毛剤, 半永久染毛剤, 永久染毛剤に分類されている[1]. 永久染毛剤に分類されている酸化染料の持続性は明確な定義がなされていないが, 一般的に2~3ヶ月といわれている. しかし, いくつかの二環体インド染料は経日により分子内環化することで変色すると報告されている[2]. Kawase は, 二環体インド染料を生成するパラアミノフェノール[XVIII]/パラアミノオルトクレゾール[XXXV]系では分子内環化により染色直後から12~13日後にオレンジ色から黄橙色への色相変化を示し, 色差10以上を超える著しい変化を報告している[3]. このような変退色には, 空気, 日光, 温度などの環境因子や日常の手入れなどの物理化学因子の影響が深く関わっている. しかし, これらの因子の影響を系統的検討した報告は見当たらない.

そこで, 本報告ではこれらの変退色におよぼす因子の退色寄与度および作用を調べることを目的として, まず恒温恒湿の暗所に放置することによる変退色挙動から染料そのものに対する空気的作用について検討することとした. 併せて, 染料中間体組成および染色条件(アルカリ, H_2O_2 濃度, 添加剤)の影響についても検討した. また, 間接的ではあるが, 染色条件や羊毛布の構成成分および構造改質の異なる試料を用いて染色を行い, それらの染色試料を空気に曝すことにより, 羊毛布に対する染料染着の状態の検討を行った.

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

酸化染料中間体はパラアミノフェノール(pAP)[XVIII], パラフェニレンジアミン(pPDA)[I], ジアミノトルエン二塩酸塩(pAT)[XI], パラアミノオルトクレゾール(pAOC)[XXXV]を使用した. その他, 25%アンモニア水, エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA), L(+)-アスコルビン酸, 過酸化水素, 炭酸アンモニウム(炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物)は市販試薬1級あるいは特級を使用した.

2.3 染色方法

染色は, 以下に示す3種の方法により行った.

A法: pAP [XVIII]/pAOC [XXXV]系, pPDA [I]/pAOC [XXXV]系および pAT [XI]/pAOC [XXXV]系のいずれの系においてもプレカーサーとカップラーそれぞれの中間体組成比が, 0.001mol/0.001mol (1:1), 0.001mol/0.0005mol (2:1), 0.001mol/0.00025mol (4:1), 0.0005mol/0.001mol (1:2), 0.00025mol/0.001mol (1:4)となるように蒸留水 100mL に溶解した. pH は特に調節してい

なかったが、pAP[XⅧ]/pAOC[X X X V]系では pH7.6~pH8.0, pPDA[I]/pAOC[X X X V]系では pH7.9~pH8.6, pAT[X I]/pAOC[X X X V]では pH2.9~pH5.5 の範囲であった。染色は 100mL のフラスコに 10mL の染色溶液をいれ、ウォーターバスで 30℃に調温した。1 日放置後、沸騰水で膨潤させた羊毛試料 0.25 g を三角フラスコに投入し、攪拌しながら、30 分間浸漬処理を行った。染色後は試料を蒸留水で 30 秒間洗浄し、再び 30 秒間蒸留水で洗浄した後、常温で自然乾燥させた。

B 法：pAP [XⅧ]/pAOC [X X X V]系、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pAT [X I]/pAOC [X X X V]系のいずれの系においても、I 液として、プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol、さらに 25%アンモニア水を 4mL 加え、蒸留水で全容積を 100mL とすることで調整した。II 液には、3.6%過酸化水素溶液を用いた。染色直前に I 液と II 液を等量混合し染色溶液とした。各混合溶液の pH は特に調節していなかったが、pH10.1~pH10.4 の範囲にあった。染色は 100mL の三角フラスコに染色溶液を 10mL 投入し、静置状態で 30℃、30 分処理した。染色後は A 法に準じて行った。

C 法：pAP [XⅧ]/pAOC [X X X V]系、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pAT [X I]/pAOC [X X X V]系のいずれも、I 液として、プレカーサーおよびカップラーを 0.001mol、EDTA0.001mol、L(+)アスコルビン酸 0.002 mol を加え、全容積をあらかじめアンモニア水で pH9.95 に調整した炭酸アンモニア水溶液（換算濃度：0.1mol/L）で 100mL とした。また、II 液には高濃度の 5.25%過酸化水溶液を使用した。B 法と同様に染色直前に I 液と II 液を等量混合し、その pH を 9.95 となるようにアンモニア水により調整したものを染色溶液とした。染色は B 法に準じた。

2.4 保管方法

各試料 1 枚をチャック付袋に入れ、暗所、恒温恒湿室(20℃、65%RH)で保管し、測定する日のみ試料を取り出して測定を行った。

2.5 測色および表面染料濃度の測定方法

同時測光方式分光式色差計 SQ-2000（日本電色工業株式会社）を用いて染色試料表面の反射率を測定し、Kubelka-Munk 関数により表面染料濃度を示す K/S 値を求め、最大吸収波長での値で表した。CIE L*a*b*表色系により染色布の色の彩度を(1)式で求めた。

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

また、染色直後の染色布の色を基準とした退色変化を色差(2)式により求めた。

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ΔE^* ：色差、 ΔL^* ：染色布の明度成分の変化量、 Δa^* ：赤・緑成分の変化量、 Δb^* ：黄・青成分の変化量、なお、測定は 10 日ごとに行い、最長を 240 日とした。

3. 結果と考察

3.1 染色条件による影響

3.1.1 A 法による染色

A 法による染色では、未反応の染料中間体および空気酸化により生成したロイコ体および酸化染料の染着が考えられる。図 1 は、A 法による pAP [XVIII]/pAOC [XXXV]系、pPDA [I]/pAOC [XXXV]系および pAT [XI]/pAOC [XXXV]系で染色した染色布の経過日数に伴う色相変化(i)および明度・彩度変化(ii)を示したものである。(i)は横軸に赤・緑色相(a*), 縦軸に黄・青色相(b*)を示した色度図である。(ii)は縦軸に明度(L*), 横軸に彩度(C*)を示した色調図である。

pAP [XVIII]/pAOC [XXXV]系の色度図では、染色直後～40 日までは a*および b*値は若干増加した。その後、日数経過とともに a*および b*値はそれぞれ減少した。色調図では、染色直後～40 日間で C*および L*は若干増加するが、その後、C*は減少し、L*はほぼ変化がない。これらの変化は 240 日経過することで染色布の色味が黄赤色から黄色に、明るさはほとんど変わらず、鮮やかさが著しく増加することを示す。

同様に、pPDA [I]/pAOC [XXXV]系では染色布の色相が赤紫色から薄い黄色味の赤色へと変化するが、明るさおよび鮮やかさはほとんど変化しないことがわかる。しかし、pAT [XI]/pAOC [XXXV]系では色相が赤色から黄赤色へ変化し、色調が他の 2 つの系とは異なり、明るく鮮やかに変化していることがわかる。

これらの色の変化を総合的に色差で見ると、いずれの染色系においても、日数経過とともに色差は増大し、60 日後の色差は 3 以上で明らかに変色し、90 日後では 6 以上となり、かなり変色していることがわかる。

3.1.2 B 法による染色

B 法は還元剤とキレート剤を含まないアンモニア、過酸化水素添加系染色法である。そのため、この系での染色には第 2 章の第 2 節で報告したように、主に繊維表面で酸化重合生成した染料と溶液中で生成した染料が染着する。

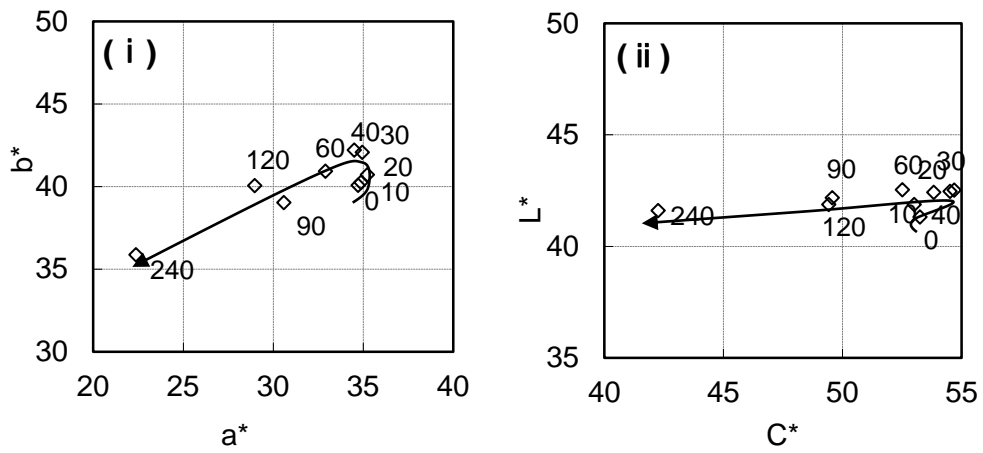
図 2 に、B 法による pAP [XVIII]/pAOC [XXXV]系、pPDA [I]/pAOC [XXXV]系および pAT [XI]/pAOC [XXXV]系で染色した染色布の経過日数に伴う色相変化(i)および明度・彩度変化(ii)を示した。

まず、pAP [XVIII]/pAOC [XXXV]系の染色布の経過日数に伴う a*および b*の値の変化は、A 法ほど染色後～40 日後で増加はしていないが、10 日後でわずかに増加を示した。その後、日数経過とともに a*および b*値はそれぞれ減少した。一方、色調図では、染色直後から染色布の C*は減少するが、L*値は増加している。これらの変化は、染色布が黄赤色から黄色に、鮮やかさは顕著に低下し、明るくなっていることを示す。A 法での染色布と比較すると、染色直後～40 日後の変化傾向と日数経過による明度に違いが認められる。

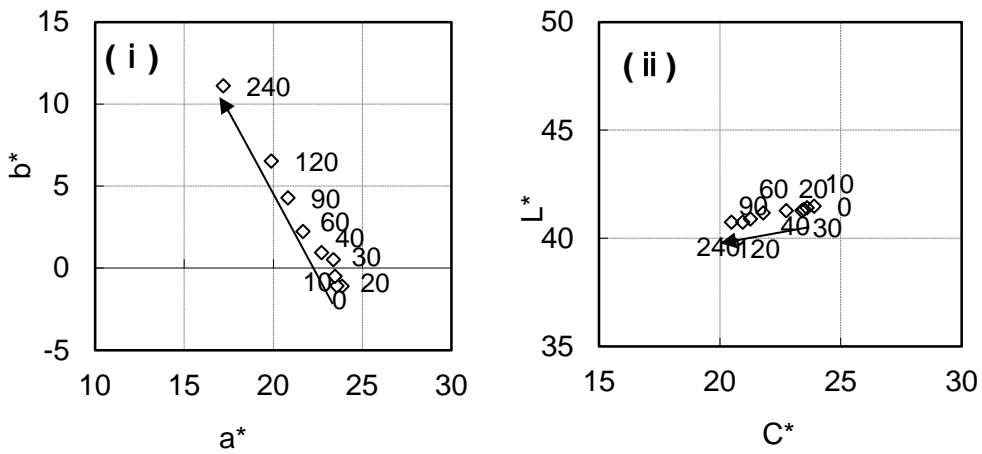
pPDA [I]/pAOC [XXXV]系では、色相については A 法での染色布と同様に赤紫色から薄い黄味の赤色に変化した。彩度・明度の変化は、A 法での染色布と異なり、より鈍く明るくなることがわかる。

また、pAT [XI]/pAOC [XXXV]系では、染色直後の染色布の色相が A 法での染色布と異なり、

pAP/pAOC system



pPDA/pAOC system



pAT/pAOC system

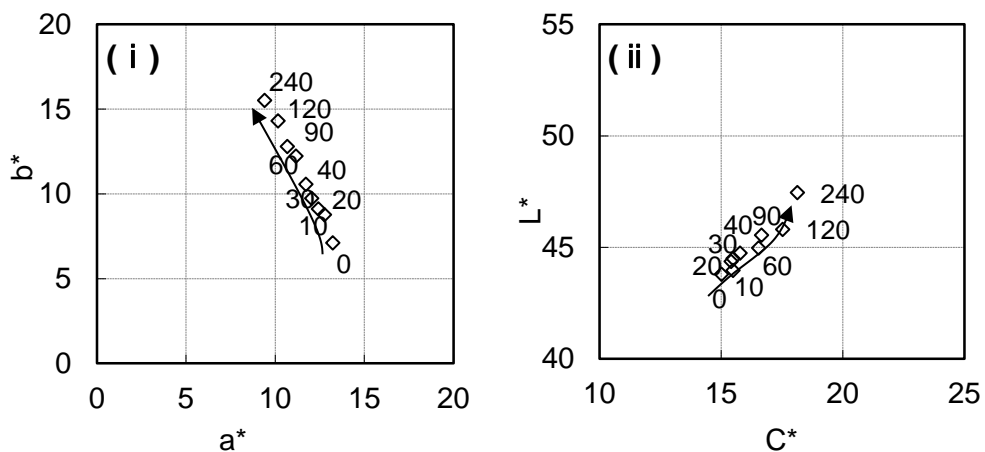


Fig.1 Color changes defined by chromaticity diagram (i) and color tone diagram (ii) of the wool fabrics dyed by the dyeing condition A ;the ratio of precursor and coupler is 1:1,with the storage time under exposing air at ordinary temperature and humidity in a dark room.

[The numerals in the figures: storage time (day)]

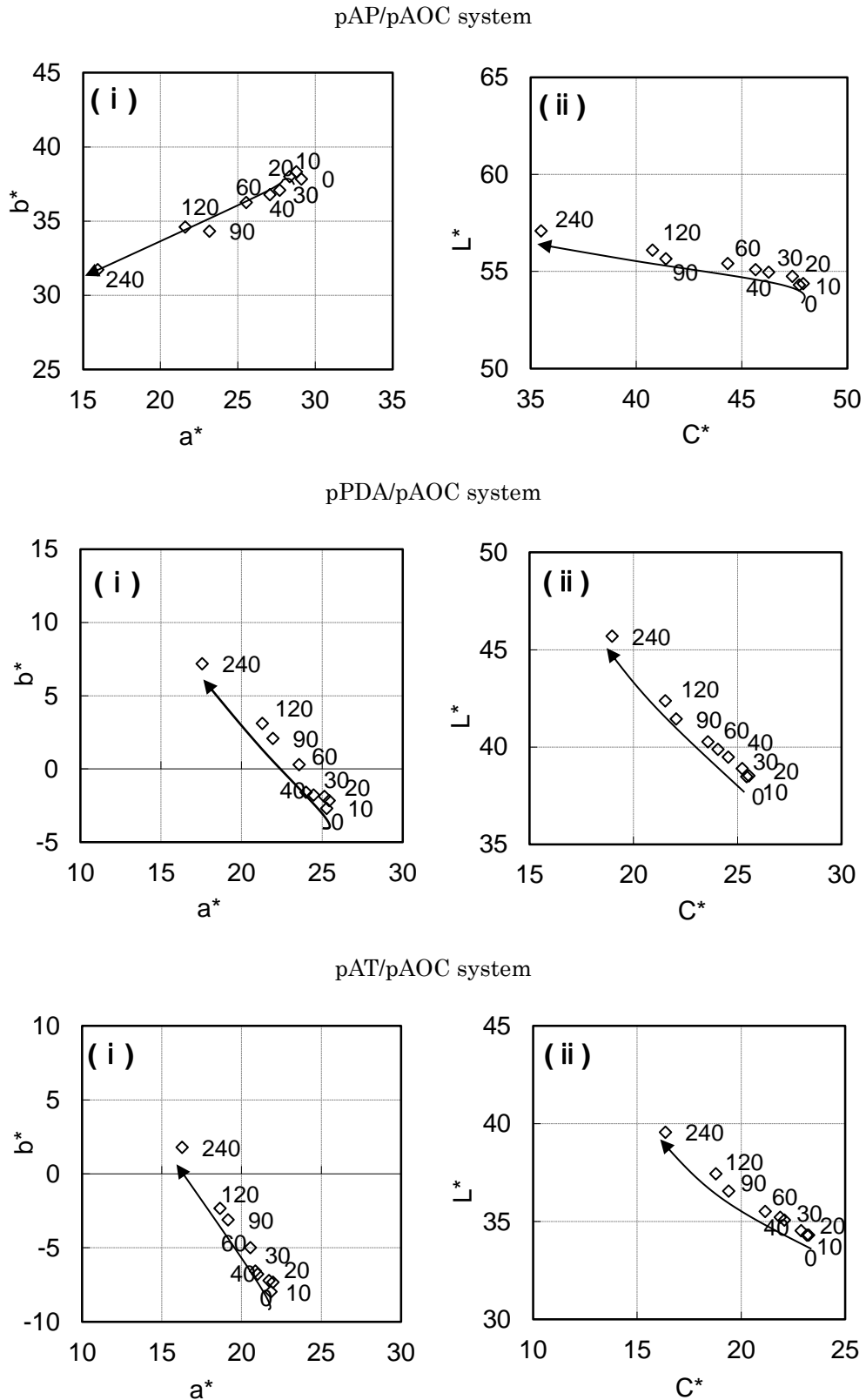


Fig.2 Color changes defined by chromaticity diagram (i) and color tone diagram (ii) of the wool fabrics dyed by the dyeing condition B ;the ratio of precursor and coupler is 1:1,with the storage time under exposing air at ordinary temperature and humidity in a dark room.

[The numerals in the figures: storage time (day)]

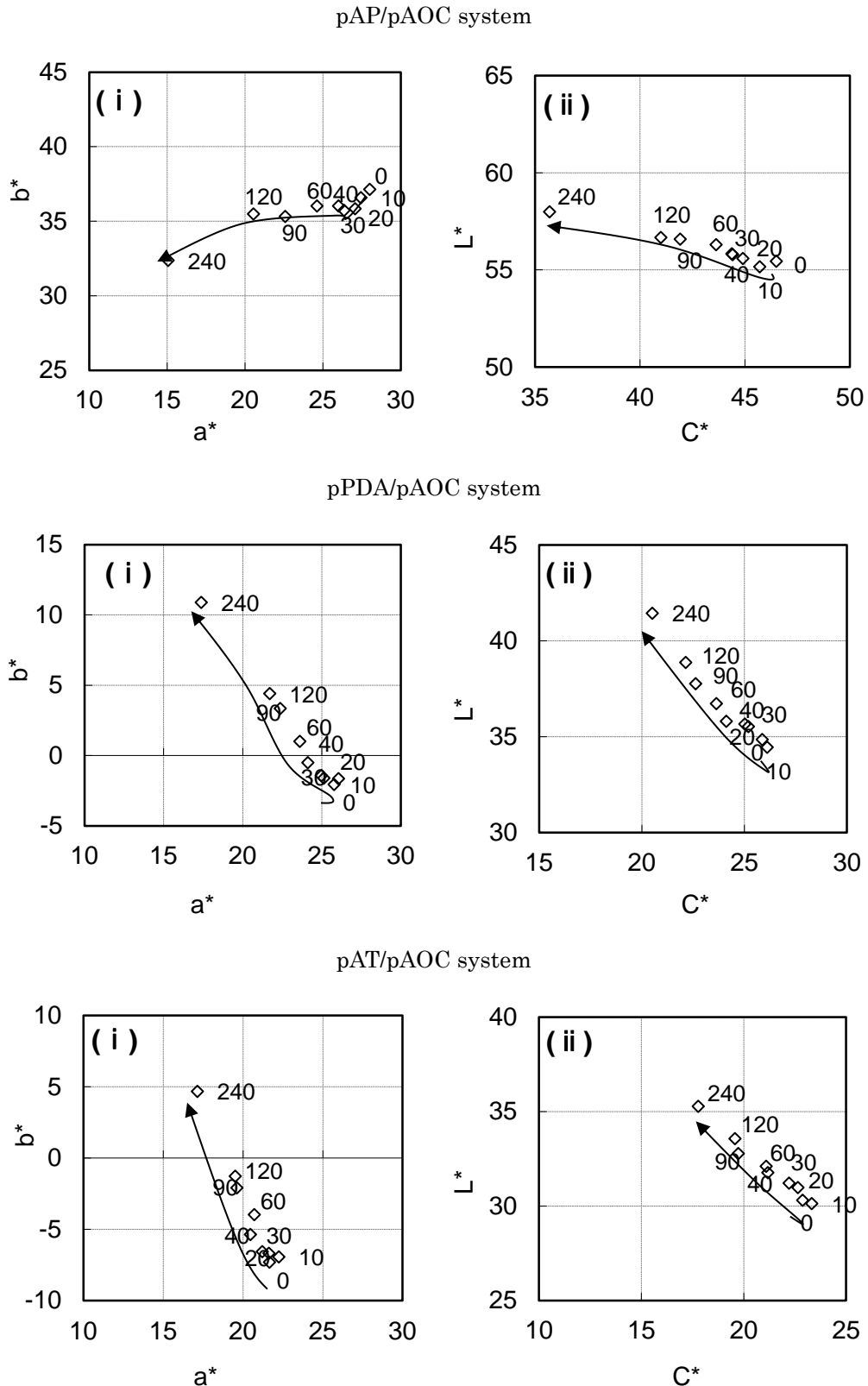


Fig.3 Color changes defined by chromaticity diagram (i) and color tone diagram (ii) of the wool fabrics dyed by the dyeing condition C ;the ratio of precursor and coupler is 1:1,with the storage time under exposing air at ordinary temperature and humidity in a dark room.

[The numerals in the figures: storage time (day)]

赤味の紫色を呈している。日数経過とともに徐々に紫色の成分が弱くなり、紫味の赤色に変化した。また、明度はA法の染色布と同じようにより明るく変化したが、彩度変化の傾向はA法とは逆に鮮やかさが低下するように変化した。

3.1.3 C法による染色

C法ではB法と同様にアルカリ条件下で過酸化水素を用いて染色するが、酸化防止剤としてアスコルビン酸および金属封鎖剤としてEDTAが添加されているため染料溶液中に酸化染料は生成しない。そのため、主に繊維表面で酸化重合反応したロイコ体および酸化染料、さらに未反応の染料中間体が染着、吸着しているものと考えられる。

図3に、C法によるpAP [X VIII]/ pAOC [X X X V]系、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系およびpAT [X I]/ pAOC [X X X V]系で染色した染色布の経過日数に伴う色相変化(i)および明度・彩度変化(ii)を示した。

図から明らかなように、いずれの染色系においても色相変化および彩度・明度変化は、図2に示したB法による染色布の変化とほぼ同じ変化を示している。この結果は、C法とB法での染浴条件の違いが染色布の染料の変退色反応にほとんど影響を及ぼしていないことを示している。

以上の結果、生成する二環体酸化染料の種類により変退色の傾向が異なること、さらに、それらの染料に対してA法とB、C法による染色法の違いによって明らかに違いが認められることがわかった。すなわち、A法では、それぞれの染色系により明度・彩度の変化の傾向が異なったが、B、C法では、いずれの染浴系においても日数経過とともに明度が上昇し、彩度が低下する傾向を示した。さらに、その変化量は、B、C法と比べてA法の方が少ないこともわかった。

このような染色方法の違いによる変退色傾向の差異は、過酸化水素やアルカリの影響が考えられ、過酸化水素の酸化作用やアルカリの作用が酸化染料の染着（会合）状態に影響し、退色を促進させたものと推察される。また、繊維に存在する未反応の染料中間体および空気酸化により生成したロイコ体の影響も考えられるが、各染色方法において繊維に染着・吸着している分子状態が不明であるため、さらに検討する必要がある。

3.2 染料中間体濃度の影響

図4にpAP [X VIII]/ pAOC [X X X V]系、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系およびpAT [X I]/ pAOC [X X X V]系における、各中間体組成比の異なる組み合わせによるA法で染色した染色布の経過日数に伴う色相変化(i)および明度・彩度変化(ii)について示した。

pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]系では、すべての組成比の組み合わせで染色布の色相は、染色60日後に著しく黄みがかかり黄赤色から赤みがかかった黄色に変色する。また、色調図から、染色30～40日後まで彩度が増加し、それ以降は日数経過とともに著しく低下することがわかる。また、明度はいずれの組成比においてもほとんど変化していないことがわかる。

これらの変化を色差でみると、いずれの中間体組成比の組み合わせにおいても染色30日前後はわずかな変化に止まり、60日後で3前後を示す明らかに変色している様子が、120日後で4～6前後でかなり変色がわかり、240日ではほぼ12という激しく変色していることがわかった。

pPDA [I]/pAOC [X X X V]系では、すべての中間体組成比で染色直後は紫みの赤色を呈し、日数経

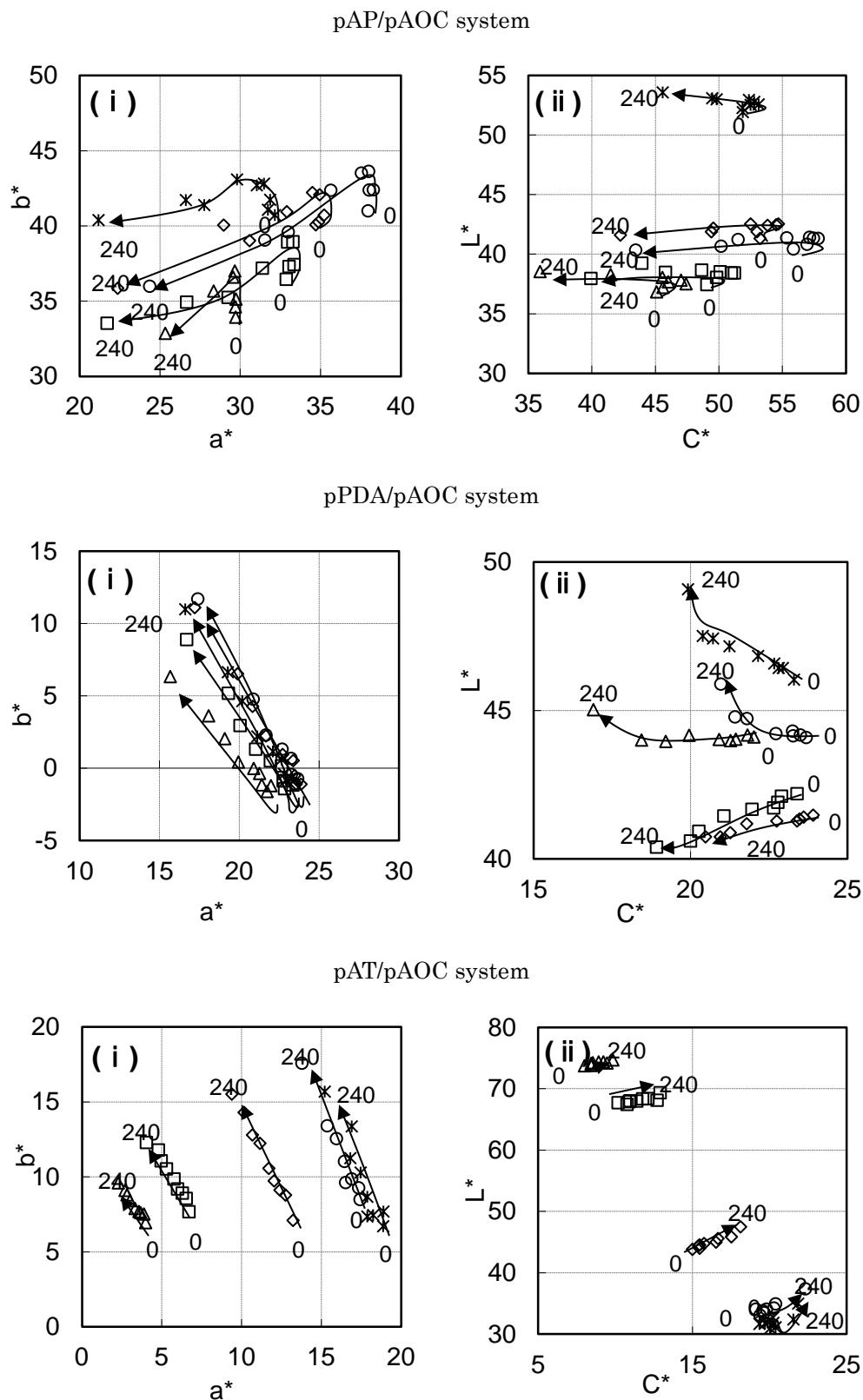


Fig.4 Color changes defined by chromaticity diagram (i) and color tone diagram (ii) of the wool fabrics dyed by the dyeing condition A with the different ratio of precursor and coupler. The ratio of precursor and coupler: \diamond ; 1:1, \square ; 2:1, \triangle ; 4:1, \circ ; 1:2, $*$; 1:4 [The numerals in the figures: storage time (day)]

過に伴い、赤色から薄い黄みがかった赤色に変色した。また、色調図では日数経過とともに彩度はいずれの組み合わせにおいても低下するが、明度に関しては 1:1 および 2:1 の組み合わせのみで明度が低下し、そのほかの組み合わせでは明度は増加する。色差で見ると、pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]系と同様に 60 日後において明らかな変色が認められた。240 日後では中間体組成比 4:1 および 2:1 のみがかんりの変退色を、その他の中間体組成比は激しく変色していることを示した。

pAT [X I]/pAOC [X X X V]系では、中間体組成比によって染色後の色相が異なり、染料中間体 pAOC[X X X V]の割合が高いほど鮮やかな赤みを示し、日数経過とともに黄み色相に近づくことがわかる。また、その変色は pAOC[X X X V]の割合が高いほど著しいこともわかる。色調図からは、日数経過とともに彩度および明度ともにわずかに上昇することがわかる。また、色差で見ると他の染色系と同様に 60 日後において 3 前後の明らかな変色が認められた。240 日後では 4:1 系および 2:1 系を除き、他の中間体組成比ではかなり変色している結果が得られた。このように pAT [X I]/pAOC [X X X V]系での変退色挙動は他の染色系と異なることがわかる。既に知られているように、pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]系および pPDA [I]/pAOC [X X X V]系での染着挙動は単一染料によるものであるのに対し、pAT [X I]/pAOC [X X X V]系では生成する染料に異性体が存在しており、染着挙動は 2 種の染料による染着である。したがって、pAT [X I]/pAOC [X X X V]系で見られた変退色挙動は、中間体組成比によって色相が異なるように、生成染料の異性体比が関係しているものと推察される。

3.3 羊毛布構造の影響

次に、染着酸化染料の退色におよぼす基質である羊毛繊維の構成成分および物理化学構造の影響について調べた。羊毛試料には、未処理羊毛布、細胞膜複合体(CMC)の構成成分を抽出することで CMC の構造を崩したギ酸処理羊毛布(第 2 章の第 2 節)、CMC の微量構成成分である金属の錯体構造を安定化された EDTA 処理羊毛布(第 3 章の第 1 節)、およびジルフィド結合の一部をシステイン酸に転換した 0.3%過酢酸処理羊毛布(第 3 章の第 2 節)を選び、C 法により染色した。それらの染色布の経時退色挙動を各染着染料の最大吸収波長での K/S ピーク値と日数経過との関係を図 5 に示した。ただし、経過日数に伴い K/S-波長曲線が変化するため最大吸収波長が変わるが、染着した酸化染料の退色に主眼を置いているので、各酸化染料の最大吸収波長の K/S 値で議論した。

pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]系では、いずれの試料も時間(日数)経過とともに K/S 値が直線的に低下するが、低下率(直線の勾配)から比較すると、処理試料に比べ未処理の低下がわずかに大きいようである。一方、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系と pAT [X I]/pAOC [X X X V]系では pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]系と異なり、試料により若干の違いが得られた。ギ酸処理試料と EDTA 処理試料では直線的に低下したが、未処理試料と過酢酸処理試料では 10~20 日経過時に K/S 値がほんのわずかに大きい値を示し、その後直線的に低下した。また、低下率の比較でも pAP [X VIII]/pAOC [X X X V]系とは異なりいずれの試料もほぼ同じ低下率を示した。

以上の結果から、染着酸化染料の退色に対しては羊毛の構成成分および構造変化の影響はほとんどないものと考えられた。しかし、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系と pAT [X I]/pAOC [X X X V]系で見られたように、未処理試料と過酢酸試料では、染色後 K/S 値が若干増加する傾向が認められるが、この増加はわずかなものであり、染着した酸化重合物は酸化体で存在していると考えられた。繊維内に未反応な中間体あるいは未酸化のロイコ体が存在すると考えられたのに対し、ギ酸処理試料と EDTA 処理試料では存在しないと考えられるが、この点についてはさらなる検討が必要である。

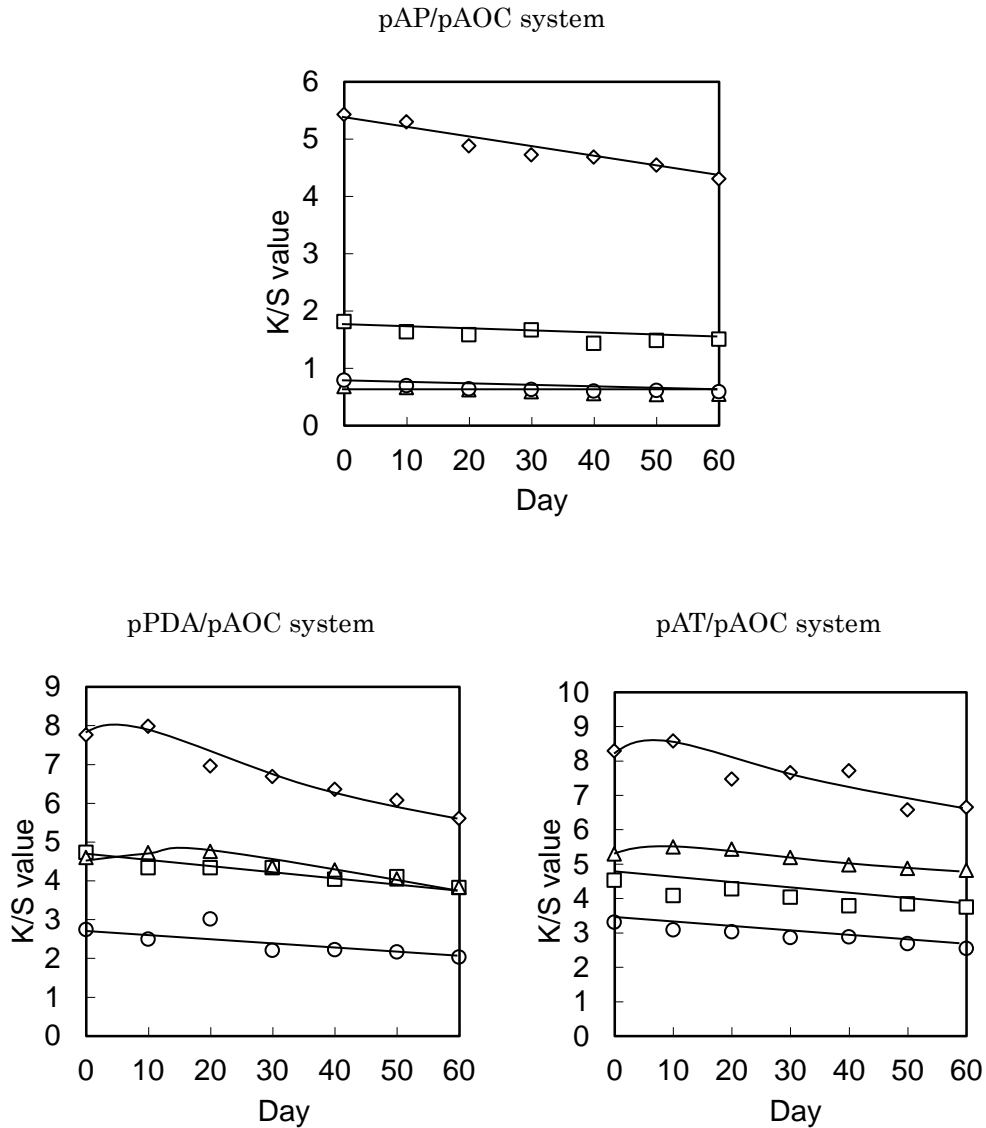


Fig.5 The changes of K/S value of the different modified wool fabrics dyed by the dyeing condition C with the storage time under exposing air at ordinary temperature and humidity in a dark room. ◇; the intact wool fabric, □; the EDTA treated wool fabric, △; the peracetic acid treated wool fabric, ○; the formic acid treated wool fabric.

4. 結論

pAP [X VIII]/ pAOC [X X X V]系, pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pAT [X I]/ pAOC [X X X V]系を用いて染色条件が異なる3種の染料系により染色した羊毛布を一定温湿度条件の暗室に放置した際の変退色挙動について検討を行った。まず、変退色におよぼす染色方法の違いによる影響を検討したところ、過酸化水素、アルカリ添加の有無により変退色挙動が異なり、過酸化水素およびアルカリの作用により、酸化染料の染着状態が影響を受け、酸化染料の変退色が促進されるものと推察した。また、各染色系での中間体の組成比の影響についても検討した。その結果、中間体組成比に関係なく

染色布の変退色はほぼ同様の傾向を示した。さらに基質である羊毛繊維の構成成分および構造変化の影響についても調べたが、羊毛繊維の構成成分および構造変化は染着酸化染料の退色に関してほとんど影響を及ぼさないと考えられた。

第4章のまとめ

変退色におよぼす染色方法の違いによる影響を検討したところ、過酸化水素、アルカリ添加の有無により変退色挙動が異なり、過酸化水素およびアルカリの作用により、酸化染料の変退色が促進されることが明らかになった。したがって、酸化染料染色羊毛布に対する変退色挙動は染色条件の違いが影響するものと考えられた。しかし、各染色系での中間体の組成比の影響についても検討した結果、中間体組成比に関係なく染色布の変退色はほぼ同様の傾向を示した。また、基質である羊毛繊維の構成成分および構造変化の影響についても調べたが、羊毛繊維の構成成分および構造変化は染着酸化染料の退色に関してほとんど影響を及ぼさないと考えられた。これらのことから、酸化染料染色布の変退色は、主にアルカリ、過酸化水素、EDTA/アスコルビン酸などの添加剤の影響が考えられた。

さらに、酸化染料染着機構に対する考察として、実際の染毛剤組成と類似の染色方法(C法)で染色した試料の面濃度の著しい増加が認められないことから、二環体染料系では、ほとんどが繊維表面でロイコ体が酸化され、酸化体まで酸化が進行し、その後、繊維内に浸透・吸着しているものと考えられた。つまり、主な酸化染料染着機構において主に羊毛繊維表面でロイコ体が酸化され、酸化体として繊維内部に浸透・吸着していることが再確認できた。

参考文献

- [1] Y. Arai, “*The newest hair coloring Technology*” Fragrance Journal LTD, Tokyo,(2004)
- [2] J. Corbett, *J. Soc. Cosmet.*, 24, 103 (1973).
- [3] J. Kawase, *Fragrance Journal*, 19(6), 43-44 (1991)

第 5 章

結 論

第5章 結 論

ケラチン繊維に対する酸化染料の酸化重合染着機構を明らかにするために、羊毛繊維を用いて実際の染毛剤組成と類似の水溶液を作成し、酸化染料の染着挙動についての検討を行い、以下に結果をまとめた。

羊毛繊維中にプレカーサーおよびカップラー分子をあらかじめ収着させ、その後過酸化水素で処理することにより反応させた結果、羊毛繊維中に収着したプレカーサーおよびカップラー分子は羊毛繊維中で過酸化水素の酸化により反応することがわかった。しかし、染色布はいずれもムラとなり、染色状態が不均一であった。さらに過酸化水素添加同時染色系での染着量と比べいずれも低くなった。また、酸化染料中間体の組み合わせによっては、繊維中で酸化重合反応により生成した酸化染料の組成あるいは組成比が異なることがわかった。ケラチン繊維の酸化染料による染色では、染色初期に未反応の酸化染料中間体の浸透・吸着の染色機構が副次的に起こっていることが明らかになったが、染料初期段階に繊維内に浸透・吸着した染料中間体は量的にわずかであるため、酸化染料染色における染色時の発色にほとんど影響を及ぼしていないと考えられた。

次に、羊毛繊維を実際の染毛剤組成と類似の水溶液(EDTA とアスコルビン酸添加)を用いて各染色系で染色した結果、いずれの染色系においても羊毛繊維以外の繊維は染色されないことを見出した。そこで、染料等の浸透経路として役割を果たす細胞膜複合体(CMC)を改質した試料を染色した結果、ギ酸処理により CMC を改質した繊維の染着量は低下することがわかった。また、繊維から分画したコルテックス細胞は酸化染料で染色されないことも見出された。以上のことから、羊毛繊維への酸化染料の染着にとって CMC は酸化染料の染着領域として働くだけでなく、繊維上での酸化染料の重合反応に深く関与する触媒因子を含む組織として重要な役割を果たしていることが明らかとなった。その上で、ケラチン繊維に対する酸化染料の染着機構は、酸化重合反応が染液／繊維界面で進行し、生成したロイコ体あるいは酸化体が繊維内に浸透拡散することによって染色されることが主たる機構であると考えられた。

さらに、ケラチン繊維に対する染色機構において繊維内に浸透するのはどの段階であるのかを EDTA/アスコルビン酸添加システムにより染色し、各組み合わせの染色試料の K/S-波長曲線を経時変化により検討した結果、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pPDA [I]単独系では、繊維表面層での酸化重合反応は酸化体まで進行し、酸化体として繊維内部に浸透・染着するものと考えられるのに対し、pPDA [I]/RC [X L]系では、繊維表面での酸化重合反応は一部ロイコ体で止まり、酸化体とロイコ体がともに繊維内部に浸透・染着するものと考えられた。しかし、pPDA [I]/RC [X L]系で見られた現象は、抗酸化剤として働くアスコルビン酸および金属イオン封鎖剤として働く EDTA が、繊維表面層での酸化電位を低下させたことが原因であった。つまり、酸化染料の繊維内部への浸透は、基本的には酸化体として繊維内に浸透する酸化・浸透過程であるが、染色条件およびロイコ体の構造によってはロイコ体で浸透する浸透・酸化過程も併行することが明らかになった。

酸化染料の酸化重合反応が羊毛繊維界面で進行することに着目し、その重合反応に寄与する羊毛固

有の因子を明らかにすることを目的として CMC に含まれている微量構成成分である金属イオンについて検討した結果、金属キレート剤である EDTA により前処理した羊毛試料は、EDTA 水溶液での前処理条件が厳しくなるほど染着量が低下することが見出された。そこで、羊毛繊維内に含まれる金属濃度を測定したところ、遷移金属である銅や鉄の含有量にはほとんど変化が見られなかった。このことから、染着量の低下は繊維内の金属錯体構造の安定化によるものであると推察された。さらに、金属イオンの導入効果を調べたところ、実験に供した染色系すべてで未処理および EDTA 前処理布のいずれも遷移金属イオン導入試料で染着量の増加が認められた。また、チタン酸化物により艶消し加工されたナイロンおよびアセテートは染色された。これらのことから、金属イオンが酸化重合反応に深く関わっていることが確認できた。したがって、CMC の微量構成成分である遷移金属イオンは酸化重合反応の触媒として作用していることが明らかになった。さらに、過酸化水素が金属イオンとの間で一分子酸化および還元により分解し生成するラジカルが酸化重合反応の反応開始剤として関与していることが明らかとなった。

羊毛繊維の繊維表面層でのラジカル反応と酸化重合反応が持続して起っている現象から、羊毛繊維固有の触媒サイクル機構が関与しているものと考えられ、ケラチン繊維で多量に存在するジスルフィド(-SS-)結合に着目し、羊毛繊維への染着挙動におよぼす-SS-結合の酸化還元前処理の影響について検討した結果、-SS-結合を過酢酸による酸化解裂、チオグリコール酸による還元解裂したいずれの場合も酸化染料の染着量を低下させることがわかった。酸化染料染着機構に基づいて検討したところ、-SS-結合はロイコ体の酸化反応に関与していないこと、ラジカル生成反応において羊毛繊維固有の-SS-結合は繊維金属イオンの触媒能を維持させる上で電子伝達機構の電子授与体として間接的に作用するものと考えられた。

pAP [X VIII]/ pAOC [X X X V]系、pPDA [I]/pAOC [X X X V]系および pAT [X I]/ pAOC [X X X V]系を用いて染色条件が異なる 3 種の染料系により染着した羊毛布を一定温湿度条件の暗室に放置した際の変退色挙動について検討を行った結果、過酸化水素、アルカリ添加の有無により変退色挙動が異なり、過酸化水素およびアルカリの作用により、酸化染料の染着状態が影響を受け、酸化染料の変退色が促進されるものと推察した。また、各染色系での中間体の組成比の影響についても検討した結果、中間体組成比に関係なく染色布の変退色はほぼ同様の傾向を示した。さらに基質である羊毛繊維の構成成分および構造変化の影響についても調べたが、羊毛繊維の構成成分および構造変化は染着酸化染料の退色に関してほとんど影響を及ぼさないと考えられた。また、間接的ではあるが、酸化染料染着機構に対する考察として、実際の染毛剤組成と類似の染色方法(EDTA/アスコルビン酸添加染色溶液システム)で染色した試料の面濃度の著しい増加が認められないことから、二環体染料系では、ほとんどが繊維表面でロイコ体が酸化され、酸化体まで酸化が進行し、その後、繊維内に浸透・吸着していることを再確認した。

本研究で使用した二環体重合反応システムでのケラチン繊維に対する主な染着機構を、これまで明らかになった実験事実に基づき考えると、図 1 のような染着モデルとなる。このモデルでの酸化重合反応は今まで考えられてきた繊維内部で酸化重合反応が起こるとされてきた内部重合説とは異なる染液/繊維界面、すなわち繊維表面域で進行する表面重合説である。

染着モデルは 5 つの素過程 (ステップ 1 ~5) に分けられる酸化重合反応過程と繊維が染色される浸透・染着過程により成る。

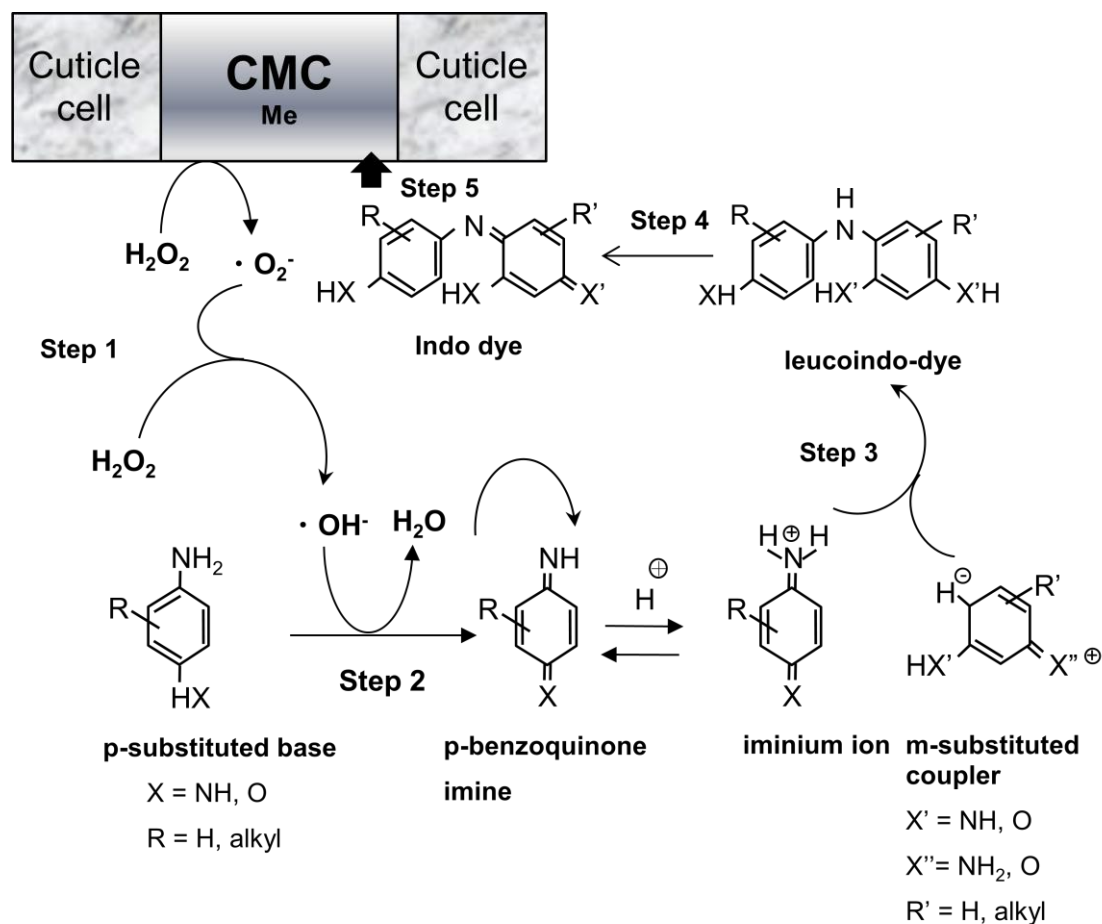


Fig.1 Reaction mechanism of oxidative dyeing for keratin fiber

ステップ 1: 繊維表面に露出している細胞膜複合体に含まれる微量金属が媒体となり過酸化水素が分解され、ラジカルを生成する。

ステップ 2: そのラジカルがプレカーサーを酸化し、イミン体を生成する。

ステップ 3: この生成されたイミン体がカップラーと反応し、ロイコ体を生成する。

ステップ 4: このロイコ体のほとんどが酸化され、酸化体としてケラチン繊維の内部に浸透する。

ステップ 5: その後、染料は繊維内へと拡散・吸着する。

とした機構である。この過程は酸化染料染色での律速段階である。

今後の展開として、この提案した繊維表面重合モデルは染料の重合に関する機構であり、このような反応で生成した染料がどのような染着挙動を示すのか、さらにその他の反応が関与しているなどの不明な点が残されているため、これらの染着挙動の解明が望まれる。具体的には、ケラチン繊維に対する酸化染料染着機構の全体像を把握するために、この提案した機構が他の染料中間体にも適用されるのか、三環体以上の酸化染料の染着機構はどのような機構であるのか、また過酸化水素の分解の作用の影響についても把握する必要があると考えられる。

(業績一覧)

<原著論文：査読有>

1. 羊毛繊維の酸化染料染色における細胞膜複合体の役割
繊維学会誌 Vol.62, No.12, 280-286(2006)
京都女子大学家政学部 上甲恭平・吉勝友美・坂田佳子
2. 羊毛繊維の酸化染料染色における含有微量金属の役割
繊維学会誌 Vol.63, No.11, 264-270(2007)
京都女子大学 吉勝友美・坂田佳子・上甲恭平
大阪府産業技術総合研究所 菅井實夫
3. 羊毛繊維の酸化染料染色におけるジスルフィド結合の役割
繊維学会誌 Vol.64, No.9, 244-251(2008)
京都女子大学 吉勝友美・坂田佳子・上甲恭平
4. 酸化染料染色羊毛布の変退色挙動におよぼす染色条件の影響
繊維学会誌 Vol.65, No.1, 34-39(2009)
京都女子大学家政学部 吉勝友美・坂田佳子・上甲恭平
5. 羊毛繊維中に収着した酸化染料中間体の反応
繊維学会誌 Vol.66, No.1, 15-19(2010)
京都女子大学家政学部 吉勝友美・坂田佳子・上甲恭平
6. Presence of Colorless Oxidation Dye Intermediates in Fiber in Oxidation Dyeing for Wool
繊維学会誌 Vol.66, No.4, 87-92(2010)
Kyohei Joko, Yumi Yoshikatsu and Keiko Sakata
Kyoto Women's University

<一般論文：査読無>

1. 羊毛繊維に対する酸化染料の染着機構
—羊毛繊維に対する酸化染料を用いた染色における細胞膜複合体の役割—
毛髪科学 No.99, 11-15(2006) 京都女子大学 伊豆田友美

<総説>

1. ケラチン繊維に対する酸化染料の染着メカニズム
日本化粧品技術者会誌 Vol.42,No.3,185-200(2008)
京都女子大学 上甲恭平・吉勝友美

<口頭発表>

1. 日本繊維製品消費科学会 2006年*
羊毛繊維に対する酸化染料を用いた染色における細胞膜複合体の役割
上甲恭平・坂田佳子・吉勝友美 (京都女子大学)
2006年6月11日(土) 神戸女子大学教育センター
2. 第9回 MGK 若手交流会
羊毛繊維に対する酸化染料の染着機構
—羊毛繊維に対する酸化染料を用いた染色における細胞膜複合体の役割—
京都女子大学 伊豆田友美
平成18年3月7日(火) 大阪薬業年金会館
3. 日本繊維製品消費科学会 2008年*
酸化染料染色羊毛布の変退色挙動におよぼす染色条件の影響
吉勝友美・坂田佳子・上甲恭平 (京都女子大学)
2007年6月22日(日) 名古屋学芸大学
4. 第36回繊維応用技術研究会 2008年
繊維中に収着した酸化染料中間体は反応できるのか?
伊豆田友美
平成20年12月5日(金) ホテル アウィーナ大阪(大阪市天王寺区石ヶ辻町 19-12)
5. 日本繊維製品消費科学会 2009年
羊毛繊維中に収着した酸化染料中間体の反応
吉勝友美・坂田佳子・上甲恭平(京都女子大学)
2009年6月13日(土) 京都女子大学

6. 第 38 回繊維応用技術研究会 2009 年
酸化染料染色羊毛布の空気酸化および洗浄作用による変退色挙動
京都女子大学 上甲恭平・吉勝友美
平成 21 年 7 月 30 日(木)
7. 第 1 回毛髪科学技術者会研究発表会
ケラチン繊維に収着した酸化染料中間体の反応性
京都女子大学家政学部 吉勝友美・上甲恭平
2009 年 9 月 4 日(金) 東京ガーデンパレス

*:要旨には，発表者として記載していないが，代理として発表したものである。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、また、論文をまとめる段階で懇切なるご指導を賜りました相山女学園大学生生活科学部生活環境デザイン学科 上甲 恭平 教授に深く謝意を表します。本研究を行う上で、御助力を預かりました京都女子大学家政学部生活造形学科 坂田 佳子 教授に厚く感謝致します。また、本論文をご精読頂き有効な御助言を頂きました相山女学園大学生生活科学部生活環境デザイン学科 富田 明美 教授、相山女学園大学生生活科学部管理栄養学科 内藤 通孝 教授、信州大学 濱田 州博 学長に深く感謝致します。京都女子大学家政学部、坂田研究室に在籍された皆様方には様々な点で御協力を預かりました。これらの方々に感謝致します。