

## 平成 26 年度 【 学園研究費助成金 &lt; B &gt; 】 研究成果報告書

学部名 生活科学部

フリガナ クワバラ サトミ  
氏名 桑原 里実

研究期間 平成 26 年度

研究課題名 酸化染料染色における酸化染料の分解反応の寄与に関する研究

## 研究組織

|       | 氏名   | 学部    | 職位 |
|-------|------|-------|----|
| 研究代表者 | 桑原里実 | 生活科学部 | 助教 |
| 研究分担者 | 上甲恭平 | 生活科学部 | 教授 |
| 研究分担者 |      |       |    |

## 1. 本研究開始の背景や目的等 (200 字～300 字程度で記述)

酸化染料による染色は染料生成反応と染料分解反応が同時に生じる染色系である。これまで羊毛繊維に対する酸化染料の染色挙動の検討で染色した染色布の表面反射率から求められる表面濃度を染着量として評価してきたが、染料分解反応が生じているとする挙動はみられない。昨年度の研究でジュート繊維を基材とし、同染色系での検討を行ったところ、分解反応を示唆する染色速度曲線を得るに至った。

本研究では、主に分解反応について着目し、染料溶液中での染料生成反応およびジュート繊維を用いた基質の違いにより、生成酸化染料が繊維表面で酸化分解種により分解する染料分解反応について解明することを目的とする。

## 2. 研究方法等 (300 字程度で記述)

実験試料に未処理ジュート繊維および未処理ジュート繊維を過酸化水素処理した漂白ジュート繊維を使用した。また、比較として羊毛繊維を用いた。

試薬は、染料中間体に、パラアミノフェノール、2,5-ジアミノトルエン等のプレカーサーおよびパラアミノオルトクレゾール、2,4-ジアミノフェノキシエタノール等のカップラーを使用した。

染色は染料中間体を所定量精秤し、キレート剤、抗酸化剤を加えて溶解させた I 液と所定濃度に調整した過酸化水素水の II 液を混合し、アンモニア水を用いて所定の pH に調整したものを染料溶液とし、調整した染液をフラスコに入れ、40℃、静置状態にて所定時間染色を行った。その後、試料を水洗、自然乾燥させ、乾燥させた染色試料布表面の反射率を分光色差計で測定し、クーベルカム関数により求めた K/S 値を表面染着濃度として求めた。

### 3. 研究成果の概要 (600字～800字程度で記述)

2,5-ジアミノトルエン(dAT)と2,4-ジアミノフェノキシエタノール(dAPE)との組み合わせにおいて染料溶液中で重合する染料の重合反応(生成)速度を調べた。アンモニア水を用いて pH5, 7 および 9 に調整した水溶液(ブランク溶液)を 30℃で 30 分間静置し, 所定時間毎に分光光度計にて染液の吸光度を測定した吸収スペクトルおよび最大吸収波長での吸光度の経時変化を表した染料生成速度曲線を検討した結果, 得られた吸収スペクトルは pH にかかわらず, 516nm を主ピークとし, 590nm にショルダーピークを持つスペクトルが得られ, 幅広い pH 域で反応することがわかった。また, 染料生成反応速度は溶液 pH にかかわらず反応時間とともに緩やかに増大する曲線を描き, pH7 の生成速度が最も速く, pH9, pH5 の順で遅くなった。このことから, dAT と dAPE との重合反応では pH7 付近が最適 pH であると言えた。

この H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 無添加系における重合反応は水溶液中に溶存する酸素による反応であるが, 染色系は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反応系であることから, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 5ml/L とし調製した dAT/dAPE 染料溶液中での重合反応について同様に検討した。得られたスペクトルの形状はいずれの条件においても H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 無添加系でのスペクトルと変わらなかったことから H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加の影響について, 最大吸収波長での吸光度を経時変化毎にプロットした染料生成速度曲線を求め, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 無添加系の結果と比較した。その結果, pH5 以下の pH での吸光度は高くなり, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加により酸化重合反応が増大することがわかった。それに対して, pH7 以上の pH ではわずかであるが低くなる結果が得られた。このことは pH5 以下では酸化重合反応の開始剤として作用するラジカルが溶液中の微量金属により生成したことによるものであり, その作用は溶液 pH が高い系においても生じることから pH7 以上の pH 溶液中でも重合反応は無添加系よりも増大すると考えられるものの, 染料生成速度は低下したため, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加により生成染料が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によって酸化分解していることが示唆された。

さらに, 染浴 pH と染料生成挙動との関係について, 未処理ジュート繊維および漂白処理ジュート繊維を投入した染色溶液の着色現象の様子からの検討を行った。まず, バルク溶液の着色状態と染浴 pH との関係は 5ml/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加系での染料生成挙動と見かけ上一致し, 繊維表面層での重合反応速度も見かけ上溶液中での反応とほぼ同様の反応が起こっているものと推察できた。特に pH9 での漂白ジュートの染色の様子に着目すると, 繊維真中付近で白いジュート繊維が見え, 繊維を取り巻く染料もそのほかの部分に比べ薄くなっている様子が観察でき, この現象は未漂白ジュートや羊毛繊維での染色現象では見られず, 明らかに繊維表面で生成した染料が分解されていることが染色現象から見出すことができた。

### 4. キーワード (本研究のキーワードを 1 以上 8 以内で記載)

|         |         |         |       |
|---------|---------|---------|-------|
| ①酸化染料染色 | ②染料分解反応 | ③染料生成反応 | ④ラジカル |
| ⑤過酸化水素  | ⑥酸化分解   | ⑦ジュート繊維 | ⑧     |

5. 研究成果及び今後の展望 (公開した研究成果、今後の研究成果公開予定・方法等について記載すること。既に公開したものについては次の通り記載すること。著書は、著者名、書名、頁数、発行年月日、出版社名を記載。論文は、著書名、題名、掲載誌名、発行年、巻・号・頁を記載。学会発表は発表者名、発表標題、学会名、発表年月日を記載。著者名、発表者名が多い場合には主な者を記載し、他〇名等で省略可。発表数が多い場合には代表的なもののみ数件を記載。)

本研究にて, 酸化分解に弱い染料中間体の特性を見出すことができたことから, 今後, さらに染色条件を変化させて検討することにより, 酸化分解耐性に関する知見を得ることが期待できる。本研究の発表成果について, 以下の 3 件の講演会にて講演を行った。

- 桑原里実・上甲恭平, 「ケラチン繊維の酸化染料による酸化重合反応染色挙動」: 一般社団法人日本繊維機械学会東海支部 (椋山女学園大学・愛知) H26. 3. 12
- 桑原里実・上甲恭平, 「酸化染料染色における酸化重合染料の分解反応の寄与」: 第 52 回繊維応用技術研究会 (ホテルアウィーナ・大阪) H26. 3. 18
- 桑原里実・上甲恭平, 「酸化染料染色における繊維表面溶液層での染料分解反応の寄与」: 第 6 回毛髪科学技術者協会研究発表会 (東京ガーデンパレス・東京) H27. 2. 4