

ふ 申 請 者 氏 名	い 伊 豆 田 友 美
学 位（専攻分野）	博 士（人間生活科学）
学 位 記 番 号	論博第 4 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 28 年 3 月 8 日
学 位 授 与 の 要 件	大学院学則第 13 条第 2 項
研 究 科 ・ 専 攻	生活科学研究科・人間生活科学専攻
（学位論文題目） ケラチン繊維に対する酸化染料染着機構に関する研究	
論 文 調 査 委 員	主査 上甲 恭平 教授 副査 富田 明美 教授 副査 内藤 通孝 教授

論文内容の要旨

現在の酸化染毛剤の原型である酸化染料前駆体と過酸化水素との組み合わせによる染色法は、1883年にフランスの P.Monnet により特許が取得されて以来、基本的に変わっていない。酸化染毛剤は酸化染料前駆体（プレカーサーとカップラー）を含む第 1 剤と酸化剤である過酸化水素を含む第 2 剤を使用直前混合し毛髪に塗布する。塗布された混合染毛溶液は、過酸化水素の働きによって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酸化重合反応を促進するように染色される。

溶液中での酸化染料前駆体の反応機構については、1970 年代までに多く研究者により研究・検証がなされ、基本的な酸化重合反応機構は解明されている。しかし、毛髪や羊毛のケラチン繊維への酸化染料染色については、1985 年に K.C.Brown らが羊毛繊維への酸化染料染色における染着機構に関して報告しているが、詳しい染着機構については明確な機構解明には至っていない。その後も特にケラチン繊維への染着機構を詳しく取扱った研究報告は見当たらない。そのため、現在に至るまで染着機構についての明確な説が確立されないまま酸化染料の染着機構は繊維内部で重合するとした説が広く信じられている。

しかし、酸化染料により羊毛繊維の染色を行う上で、繊維内部重合説では十分に説明できない実験事実を見出されている。そこで、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、染毛剤組成と類似の酸化染料中間体水溶液を用いて羊毛繊維の染色挙動に関する一連の研究を行うこととした。

本論文は以下の 5 章より構成されている。

第 1 章では、酸化染毛剤に使用される酸化染料前駆体の溶液中での反応機構を説明するとともに、ケラチン繊維への染色に関する先行研究の整理を通して、現在の残されている課題の抽出と本研究の目的を述べた。

第 2 章第 1 節では、繊維内部重合説の正否を確かめるため、あらかじめケラチン繊維に染料前駆体であるプレカーサー分子とカップラー分子を収着させ、その後過酸化水素により処理することにより、どのような発色挙動を示すかについて K/S-波長曲線により検討した。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。これらのことから、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・重合が副次的に起こるものであることを示した。

第 2 章第 2 節では、モデル酸化染色系では羊毛繊維以外のテキスタイル用繊維が染色されないことから、羊毛繊維固有の表面構造が深く関わっていることが示唆された。そこで、水や染料等の浸透経路として役割を果たす細胞膜複合体(CMC)に着目し、ギ酸処理により CMC を改質した羊毛繊維と分画したコルテックス細胞の染着性を検討した。その結果、改質により著しく染着量が低下すること、分画したコルテックス細胞は酸化染料では染色されないことが見出された。このことから、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、繊維表面層での染液／繊維界面での酸化染料の重合反応に深く関与する反応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。

第 2 章第 3 節では、羊毛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を明らかにすることを目的とし、酸化染料前駆体の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。その結果、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し、その後繊維内部で酸化体となる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章第1節では、CMC 構成成分が酸化重合反応にのっての反応因子となるとの仮定のもと、酸化還元反応に関与す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モデル酸化染色系で染色した結果、前処理条件が厳しくなるほど染着量が低下することを見出した。さらに、金属イオンを吸着させた羊毛繊維では未処理よりも染着量が増加することも見出した。これらのことから、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、過酸化水素の一分子還元分解により生成するラジカルが酸化重合反応の反応開始剤となることを明らかにすることができた。

第3章第2節では、羊毛繊維が繊維表面層でのラジカル反応を持続させる機構を持っているとの仮定のもと、CMC の δ 層に存在するジスルフィド($-SS-$)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の染着量を低下させることがわかった。このことから、 $-SS-$ 結合は染色染料の酸化分解反応に間接的に関与しているものと考えられた。さらに、低分子チオール化合物ジチオジグリコール酸を導入した羊毛繊維の染着性についても検討したところ、染着量の低下が認められ、繊維内では $-SS-$ の構造的秩序性が必要であることがわかった。以上の結果を酸化染料染色機構に基づいて検討したところ、 $-SS-$ 結合はラジカル生成反応において CMC 含有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していることが明らかになった。

第4章では、毛髪に染着した酸化染料の褪色には、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が、酸化重合にかかわった繊維構成成分の影響に関する報告は見当たらない。そこで、染色染料の変退色におよぼす成分因子の退色寄与度および作用について、モデル酸化染色系で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より検討した結果、羊毛繊維の構成成分および構造変化は染色酸化染料の退色に関してほとんど影響をおよぼさず、残存する過酸化水素およびアルカリの作用によって酸化染料の変退色が促進されることが明らかになった。

第5章では、これまで明らかになった実験事実に基づき、モデル酸化染色系での染色挙動の総括することにより、これまでの繊維内部重合説に代わる繊維表面重合説による酸化重合・染着機構モデル図を提案した。そして、今後の課題と展望を示した。

論文審査の要旨

申請者氏名

伊豆田 友美

現在の染毛技術は主に酸化染料によるものである。この技術は 1883 年に出された特許を原型としている。酸化染料に関する研究は、1970 年代までは溶液中での酸化重合反応機構の解明と新たな酸化染料前駆体の開発に重点が置かれていた。その結果、溶液中での酸化重合反応についてはほぼ解明されている。しかしながら、毛髪への染着現象については詳細な検討はほとんど行われておらず、現在まで明確な染着機構は不明なまま、繊維内部で酸化重合反応が起こるとした繊維内部重合説が広く信じられてきた。しかし、酸化染料の染色現象には繊維内部重合説では十分に説明できない事実が見出されており、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の解明が望まれている。

本論文は、酸化染料の羊毛繊維内の染着領域を明らかにするとともに、羊毛繊維の構成組織である細胞膜複合体 (CMC) の微量金属およびジスルフィド(-SS-)結合が関連した繊維表面重合説を唱え、新たな酸化重合染着モデル図を提案したものである。なお、本論文は 5 章より構成されており、得られた成果は以下の 4 点に要約される。

(1) 繊維内部重合説の正否を確かめることを目的として行った結果、あらかじめ羊毛繊維中に収着させたプレカーサーおよびカップラー分子は過酸化水素による酸化により反応するが、染色布はいずれもムラとなり、染色状態が不均一であること、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ることなど見いだしている。このことから、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・重合が副次的に起こるものであり、主たる酸化重合・染着機構でないとしている。

(2) 羊毛繊維固有の表面構造が酸化重合反応に深く関わっているとして、CMC を改質した繊維およびコルテックス細胞に対する染着挙動を検討している。その結果、改質により著しく染着量が低下することを見いだすとともに、繊維から分画したコルテックス細胞は酸化染料では染色されないことを見出し、CMC が主たる染着領域を担うとしている。

(3) CMC 構成成分である金属イオンの作用と役割について検討した結果、金属キレート剤である EDTA 前処理羊毛布の染着量は前処理条件が厳しくなるほど低下すること、また、金属イオンで前処理した試料では逆に染着量が増加することなどを見出し、繊維表面の固／液界面を形成する CMC の微量構成成分である遷移金属イオンが酸化重合反応の触媒として作用することを明らかにしている。

(4) 羊毛繊維では酸化重合反応が持続することから、羊毛繊維には固有のラジカル反応を持続させる機構が存在しているとの考えのもと、酸化還元反応に寄与する-SS-結合の酸化還元解裂処理の影響について検討している。その結果、羊毛繊維成分の-SS-結合の酸化あるいは還元解裂は酸化染料の染着量を低下させること、ジチオジグリコール酸の導入は染着量を低下させることを見だし、-SS-結合は CMC 含有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していることを明らかにしている。

以上、本論文は、不明な点が多く残されている酸化染毛剤の染着機構に関して、ケラチン繊維の固有の構成成分が深く関与する特異な染着現象であることを明らかにするとともに、新たな繊維表面重合説の提案を行っている。これらの成果は、酸化染毛現象を正しく解釈するための指針を与えるとともに、今後の染毛技術の発展に大いに寄与するものである。よって、博士（人間生活科学）の学位論文として価値あるものと認める。

(注)

1 A 4 判縦置き横書きとする。

2 学位授与の要件が大学院学則第 13 条第 2 項による場合は、本様式中「(試験の結果の要旨) …」以後の文言は削除し、これに代わり様式第 4 号の 5 を添付する。