

ふ り が な 申 請 者 氏 名	くわばら さとみ 桑原 里実
学位（専攻分野）	博士（人間生活科学）
学 位 記 番 号	論博第 5 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） 酸化染料染色におけるケラチン繊維表面層での重合・分解反応の 寄与に関する研究	
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

酸化染毛剤によるケラチン繊維の染色は、繊維表面の CMC 域に存在する金属イオンを触媒とした一連の酸化反応により生成した酸化染料が、通常の染色と同様に繊維に浸透、拡散、吸着するとして繊維表面重合・染着機構が明らかにされた。しかし、その表面での酸化重合反応の機構を明らかにしたのみであり他の因子を含んだ詳細な反応については不明である。また、染毛剤には酸化染料中間体・アルカリ・過酸化水素 (H_2O_2) の反応成分以外にエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩 (EDTA) やアスコルビン酸 (AsA)、炭酸塩の必須成分に加え種々の添加成分が配合されている。したがって、繊維表面層における反応は染料中間体のみが単純に酸化重合し、重合した酸化染料が繊維に染着するとして単純な現象でないことが予想される。そこで、繊維表面重合・染着機構に基づいた繊維表面での反応について、より詳細な反応機構について明らかにすること、さらに染毛剤に含まれる酸化染料中間体以外の添加成分の作用とその影響を明らかにすることを目的とし、主に染色速度曲線の染着量および曲線形状等から繊維表面での反応を推測する手法により検討することとした。

本論文は以下の 5 章より構成している。

序章では、酸化染毛剤の染色現象に関する研究の背景およびこれまでの研究成果を述べ、未だ課題として残されている事象の整理を行うことから、本研究での目的を述べた。

第 1 章では、酸化染料中間体(プレカーサー、カップラー)、アルカリ、 H_2O_2 をベースとした酸化染色ベース溶液での羊毛繊維に対する染着挙動を検討した。第 1 節では、染浴 pH や H_2O_2 濃度、染色温度等の染色条件を変化させた場合の染色速度曲線を求めた。その結果、染浴 pH は溶液中での反応を反映した初期染色速度を示すこと、 H_2O_2 濃度の増加とともに初期染色速度が増加すること、染色温度が高くなるにしたがい初期染色度が増大することが明らかになった。しかし一方で、条件により染着した染料の分解を示唆する染着量の低下が認められた。このことから、まず酸化染料染色系での染色には、繊維内での染着染料の分解挙動が関与した結果であることが明らかになった。

第 2 節では、第 1 節で求めた初期染色速度曲線が酸化重合量を一律に反映していると言い難い曲線であったことから、パラフェニレンジアミン (pPDA)/5-アミノオルトクレゾール (5AOC) 染色系で染色した染色布の反射率曲線について詳細に検討を行った。その結果、染浴 pH によって染着している染料が異なっていることが見いだされた。この差違の原因を詳細に検討したところ、溶液中では生成しないとされている pPDA の自己重合による染料が繊維に染着していることが判明した。以上のように、繊維表面反応では溶液中とは異なる重合反応が生じており、溶液中での重合反応機構をそのまま適用することができないことが明らかとなった。

第 3 節では、酸化染料中間体 3 成分 (2 種のプレカーサー／1 種のカップラー) 系での染色における染着挙動を反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 表色系での変化から検討を行った。その結果、3 成分系での染色で得られる色度、色調変化はプレカーサー／カップラーの重合およびプレカーサーの重合で得られる色度、色調域内で経時変化し、反応優位順として酸化還元電位の低い *p*-アミノフェノール (pAP) とのカップリング反応、その後、pPDA とのカップリング反応、続いて pPDA の自己重合反応が現れることが明らかになった。

第 2 章では、ケラチン繊維ではないが類似の形態構造を有し微量金属を含有するジュート繊維を基質に用いて酸化染料染色挙動を検討した。その結果、未処理ジュート繊維は羊毛繊維と同様の染着挙動を示しており、その染色速度曲線は前章と同様に取り扱えるものであった。ところが、 H_2O_2 処理したジュート繊維の染色速度曲線において、羊毛繊維の染色では見られなかった形状の染色速度曲線が得られた。この曲線は、染色初期での染着量が低く、ある時間を変曲点として染

着量が増大する下に凸となる S 字曲線であった。この現象について種々の検討を行った結果、繊維表面上で進行する重合反応に対して同時進行する生成染料の分解反応が顕著に現れたことによる現象であることが明らかになった。

以上のことを総合すると、酸化染料染色系で得られる染色速度曲線は繊維表面で少なくとも(1)プレカーサーとカップラーとのカップリング反応、(2)プレカーサーの自己重合反応、(3)酸化重合反応より生じた酸化染料の分解反応の結果として繊維表面に吸着した染料の染着挙動と、(4)繊維内部に浸透した H_2O_2 が引き起こす収着酸化染料の分解反応が合わさった収着経時変化量を表したものであるということができた。

第 3 章では、染色速度曲線が上述の(1)から(4)の反応が反映したものであるとして、染毛剤に含まれる必須成分の染着挙動におよぼす影響について検討した。第 1 節では抗酸化剤として添加される AsA、およびキレート剤の EDTA の作用を明らかにすることを目的として、酸化染色ベース溶液にそれぞれの成分を添加した酸化染料染色溶液を用いて染色速度曲線を求めた。得られた染色速度曲線を比較検討した結果、AsA は H_2O_2 と反応することで酸化重合反応の抑制、および繊維表面の酸化染料の還元による繊維表面染料濃度を低下するように作用した。また、繊維内部に浸透・拡散した AsA は、染着酸化染料の分解種として働く H_2O_2 濃度を低下させ、染着酸化染料の分解抑制に作用することが明らかとなった。一方、EDTA は主に繊維表面において金属イオンへのキレート作用による錯塩形成により、金属イオンの触媒能を低下させ重合反応を阻害することが分かった。さらに、繊維内部への未分解の H_2O_2 濃度を増大させ、間接的に収着染料の分解を促進するように作用した。

第 2 節では、AsA および EDTA が共存することによる作用および染着挙動におよぼす影響を検討した結果、得られた染色速度挙動は AsA および EDTA の競争作用に基づく複合効果による挙動であると読み取ることができた。

第 3 節では、pH 緩衝剤として添加される塩の添加効果について検討した。その結果、塩添加は繊維表面での分解反応を抑制するように作用するが、その抑制程度は塩の種類、塩添加濃度、染浴 pH、 H_2O_2 濃度によって異なることが明らかとなった。

結章では、繊維表面層で生じる酸化重合・分解反応に基づく新たな酸化重合・分解・染着機構モデル図を提案するとともに必須成分の添加効果および酸化重合・分解反応への寄与についての統括を行い、今後の展望と課題について述べた。

論文審査の要旨

申請者氏名

桑原 里実

酸化染毛剤によるケラチン繊維の酸化重合・染着機構について、これまでの繊維内部重合説に基づく機構ではなく、新たな機構として、繊維表面層で酸化重合し繊維に収着するとして繊維表面重合説に基づく酸化重合・染着機構が提案された。しかし、実際の染毛剤には種々の薬剤が添加されており、繊維表面層における反応は酸化染料中間体のみが単純に酸化重合し、重合した酸化染料が繊維に収着するとして単純な機構でないと考えられるが、その詳細については不明のままである。このように、未だ酸化染毛剤の染着機構には解明すべき点が多く残されており、早期の全容解明が望まれている。

本論文は、未解明な課題の一つである繊維表面重合・染着機構に基づいた繊維表面でのより詳細な反応機構を明らかにすること、さらに染毛剤に含まれる酸化染料中間体以外の添加成分の作用とその影響を明らかにすることを目的として、染着量および染色速度曲線より解明しようとしたものである。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) 酸化染料中間体、アルカリ、 H_2O_2 からなる酸化染色ベース溶液を用い、染浴 pH、 H_2O_2 濃度、温度等を変化させて染色速度曲線を求めた結果、それぞれの条件での酸化重合反応を反映した染色速度曲線が得られる一方で、条件により染着した染料の分解を示唆する染着量の低下が認められることを見だし、まず、酸化染料染色系で得られる染色速度曲線には、繊維に染着した酸化染料の分解挙動が含まれることを明らかにしている。

(2) パラフェニレンジアミン(pPDA)/5-アミノオルトクレゾール染色系で染色した染色布の反射率曲線を詳細に検討した結果、溶液中では生成しないとされている pPDA の自己重合染料が染着していることを見だし、繊維表面での重合反応に溶液中での重合反応機構をそのまま適用することができないことを明らかにしている。

(3) ジュート繊維はケラチン繊維ではないが、酸化染料染色で染色が可能であることから、同様の方法で染色速度の検討を行い、羊毛繊維では見られなかった染色初期の染着量が低く、ある時間を変曲点として染着量が増大する S 字曲線を見出している。さらに、この点について詳細に検討を行い、この現象が繊維表面上で重合生成した酸化染料の分解反応によるものであることを明らかにしている。

(4) 酸化染料中間体以外に添加されているアスコルビン酸(AsA)とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩(EDTA)の繊維表面層での作用とその影響について検討した結果、AsA は H_2O_2 と反応することにより、繊維表面溶液層では重合反応を抑制するように、繊維内部では染着酸化染料の分解を抑制するように作用することを明らかにしている。一方、EDTA は繊維表面層では金属イオンの触媒能を低下させることで重合反応を阻害するように、繊維内部では未分解の H_2O_2 濃度を増大させ、間接的に染着染料の分解反応を促進するように作用していることを明らかにしている。

以上、本論文は新たに提案された繊維表面重合説に基づく酸化重合反応・染着機構の詳細と染毛剤に添加されている必須成分の作用とその影響について、鋭い観察力と染色速度曲線を中心とした染色現象の分析によって新たな多くの知見と今後の指針を与えており、酸化染毛剤による染色現象の全容解明に大いに貢献するものである。よって、本論文は博士(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 A4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。