羊毛繊維の酸化染料染色における細胞膜複合体の役割

京都女子大学家政学部 上甲恭平・吉勝友美・坂田佳子

Function of the Cell Membrane Complex on Dyeing of Wool Fibers with Oxidation Dye

Kyohei Joko, Yumi Yoshikatsu, and Keiko Sakata

Kyoto Women's University, Kita-hiyoshi, Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 605-8501, Japan

Abstract: The effect of a modification of cell membrane complex (CMC) on the color developed by oxidation dye reaction of three precursors with a coupler was investigated. From the results of dyeing in the presence of ascorbic acid and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), it was found that the dye uptake of the wool samples modified with 98-99% formic acid decreased apparently compared to that of unmodified wool sample. The decreased extent of their uptake was dependent on the extent of modification of CMC. However, if unmodified and CMC-modified wool samples were dyed with the preformed dyeing system, the dye uptake of all the modified samples were approximately same as that of unmodified sample. Also, it was found that the mechanically pulverized cortex cells seem to be inactive to dyeing with both oxidative dyeing system and preformed dyeing system. Consequently, it is assumed that not only the CMC regions play an important role as accumulation regions of the finished dye, but also any components of the intercellular material take strongly part in color formation on the wool fibers as catalyst.

(Received 2 May, 2006 ; Accepted 23 August, 2006)

1. 緒 言

現在、ヘアカラーリングは消費者の新しい生活習慣としてすでに定着している。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料、半永久染毛料、永久染毛剤に分類されている。その中で最も利用されているのが、永久染毛剤に分類されている酸化染料である[1]。

酸化染料は、酸化染料中間体と呼ばれる無色の芳香族アミン化合物が、酸化剤の作用により酸化重合することによって繊維に染着する有色化合物のことをいう。酸化染料中間体には、プレカーサー、カップラーの2種の芳香族化合物群があり、染色の際はプレカーサーとカップラーを混合して使用する。染料の発色は、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[2]。

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。しかし、ケラチン繊維の染色における反応機構については溶液中と同様の反応が繊維内で起こっているとの考えが主流であるが、詳しい反応機構や染着領域についてはほとんど検討されていない[3,4]。特に、ケラチン繊維の組織構造との関係を取り扱った研究は見あたらない。

い。

そこで、本報告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構成組織の構造変化の影響について検討した。特に、ここでは細胞膜複合体(CMC)の役割に着目した。

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(水系洗濯用標準梳毛織物:クロツ・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繊維交織布を水洗いして使用した。

コルテックス細胞は、高速回転衝撃型粉碎器 P-14 ロータピススピードミルにより機械的に粉碎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に混合状態で用いた。

2.2 試薬

酸化染料中間体はパラアミノフェノール(pAP)、パラフェニレンジアミン(pPDA)、ジアミノトルエン二塩酸塩(pAT)、パラアミノオルトクレゾール(pAOC)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)、98-99% ギ酸は市販試薬 1 級あるいは特級を使用した。

2.3 ギ酸処理

羊毛布を 98-99% ギ酸溶液に浴比 1 : 500 となるように浸漬し、常温で 1~4 日間、ゆっくりかくはん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 日浸漬させた後、脱水、風燥した。

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/pAOC 系、pPDA/pAOC 系および pAT/pAOC 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 日間室温放置し溶存酸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 の染料溶液を入れ、ウォーターバスで 30℃ 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/pAOC 系、pPDA/pAOC 系および pAT/pAOC 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 4mL 加え、蒸留水で全体積を 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。各混合染色溶液の pH は特に調節しなかったが pH10.1~pH10.4 の範囲にあった。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/pAOC 系、pPDA/pAOC 系および pAT/pAOC 系のいずれにも、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

0.002mol を加え、全体積をあらかじめアンモニア水で pH 9.95 に調整した炭酸アンモニウム水溶液(炭酸アンモニウム換算濃度 : 0.1mol/L)で 100mL とした。II 液には高濃度の 5.25% 過酸化水素溶液を使用した。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。

なお、B 法に用いた染色溶液は、溶液中で酸化重合が進行するため酸化染料を含む着色溶液である。これに対し、C 法では、EDTA とアスコルビン酸の作用により酸化重合反応が抑制され、発色した酸化染料を含まない無色の溶液である。さらに、この溶液は数時間経過後も無色のままであり安定した状態にあるが、混合後十数分放置した溶液では空気と触れている液表面が着色しており、気/液界面では酸化重合反応が進行している。(図 6 参照)

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表した。

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の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/pAOC 系で 480nm、pPDA/pAOC 系で 520nm、

Fig. 1 Plots of K/S versus wavelength for the wool fabrics dyed at 30℃ 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

pAT/ pAOC 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[5,6]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/pAOC 系では 2-アミノ-5-メチルインドフェノール、pPDA/pAOC 系では 2-アミノ-5-メチルインドア

Fig. 2 Indo dyes formed in oxidative dyeing.

ニリン、pAT/pAOC 系では同様に 2-アミノ-5, 6'-メチルインドアニリン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。

図 3 に各繊維に対する pAP/pAOC 系、pPDA/pAOC 系、pAT/pAOC 系の A 法により 30℃、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、ポリエステル合成繊維にはほとんど染まらないことがわかる。

また、pPDA/pAOC 系および pAT/pAOC 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/pAOC 系とほぼ同様の結果が得られた。

つぎに、B 法による pAP/pAOC 系、pPDA/pAOC 系、pAT/pAOC 系の 30℃、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 法とほぼ同様の傾向が見られた。

このように、溶液中で酸化重合が進行し酸化染料が存

Fig. 3 Dye uptake of seven different fabrics dyed at 30℃ 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℃ for 30min using the dyeing condition B.
(1) pAP/pAOC system, (2) pPDA/pAOC system, (3) pAT/pAOC system

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

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云える。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と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 T_g 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/pAOC 系、pPDA/pAOC 系、pAT/pAOC 系の 30°C、30 分染色では、図 5 に示したように、pPDA/pAOC 系および pAT/pAOC 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ないことがわかる。

3.3 C 法での羊毛繊維の着色挙動

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 は羊毛布をアスコルビン酸/EDTA 含有 pAP/pAOC 系溶液に浸漬し、室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 分後では溶液はどちらも変化していないが、羊毛布はほんのりと紫色に変化し始めている。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、空気と接触する表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、試料布が着色する様子は全く観察されなかった。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溶液中で観察したように無着色であったが、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。

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

以上の結果を総合すると、pAP/pAOC系、pPDA/pAOC系およびpAT/pAOC系のいずれも、A法では、主に染浴中で酸化重合した酸化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の組織構成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、クチクル細胞間の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体や酸化反応物も同様の機構で羊毛繊維内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の構造が崩れることはすでによく知られた事実である[7-9]。

そこで、本実験においてはギ酸を用いてCMCを構造変化させ、改質された繊維への染着性を調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/pAOC系、pPDA/pAOC系およびpAT/pAOC系で30℃、30分間染色した時のK/S値を示した図である。pAP/pAOC系、pPDA/pAOC系およびpAT/pAOC系のいずれにおいても、未処理羊毛布に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、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、既に述べたギ酸処理の作用から、(1)CMC構成成分の抽出にともな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)が抽出によって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

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

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

A 法による未処理羊毛布とギ酸処理布の 30℃, 30 分染色を試み, その結果を図 8 に示した。

この図から, pAP/pAOC 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 / pAOC 系および pAT/pAOC 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。

しかしながら, ギ酸処理が CMC 領域だけでなく, コルテックス細胞内にも影響をおよぼしている可能性は拭えない。そこで, コルテックス細胞に対する酸化染料の染色性について調べた。

3.5 コルテックス細胞の染色性

実験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でき, 粉末は各構成組織成分の混合体である。

図 10 はこの粉末と羊毛布とを pAP/pAOC 系で A 法および C 法により 30℃, 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ものと考えられる。

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既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見られるが, C 法による染色では全く着色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/pAOC 系および pAT/pAOC 系についても pAP/pAOC 系と同様に粉末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

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℃ for 30min using the dyeing conditions A and C

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 の改質にとま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が, 詳細については現在検討中であり改めて報告することとしたい。

4. 結 論

本研究では, 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。

アスコルビン酸と EDTA 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してい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ところ, 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よって 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。

文 献

1. Y. Arai, "The newest hair coloring Technology"

- Fragrance Journal LTD, Tokyo, (2004).
2. C. Robbins, “*Chemical and physical behavior of human hair*”, 4th Ed. Springer Verlag, New York Berlin, Heidelberg, pp.311-331(2002).
 3. J. L. Stoves, *J. Soc. Dyers Colourists*, **92**, 213 (1976).
 4. H. Nerenz, P. huppmann, and K. Schrader, *Cosmetics & Toiletries*, **116**, 55 (2001).
 5. J. D. Leeder, J. A. Rippon, F. E. Rothery and I. W. Stapleton, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf.*, Tokyo, Vol.5. 99 (1985).
 6. R. Brady, *Rev. Prog. Coloration*, **22**, 58 (1992).
 7. J. H. Bradbury and J. D. Leeder, *Appl. Polymer Symp.*, **No.18**, 227 (1971).
 8. J. D. Leeder D. B. Bishop and L. N. Jones, *Text. Res. J.*, **53**, 402 (1983).
 9. WRONZ Communication, “*The Cell Membrane Complex of Wool – A Critical Assessment of the Literature*”, **No. C123**, September (1992).