「天然由来物質の色素形成反応を利用した繊維の染色機能加工法の開発」

産業技術短期大学　機械工学科　　松原 孝典

1　研究の背景と目的

本研究は、天然由来物質を用いて人体や環境への負荷の小さい繊維の染色機能加工法の開発と、兵庫県の伝統繊維産業へ応用することを目指した。

繊維製品を染色加工する現場では、要求される染色物を得るために、大量の水や熱エネルギーが必要である。そのため、人体にとって過酷な高温多湿の条件となる。使用染料のほとんどは有限な石油由来の合成染料である。また、酸・塩基・有機溶剤などの人体負荷のある化学試薬を必要とする。染色のたびに、それらの物質を含む染料廃液が多量に生成される。現状では繊維の染色加工は地球環境および人体に大きい負荷を与えていると言える。水・熱エネルギー・石油由来の合成染料などの有限な資源を大量消費することは大きな問題である。

一方、兵庫県は「播州織」「但馬ちりめん」など古くは繊維産業が盛んであり、県下の経済を担っていた。しかしながら、最近では伝統工芸品となってしまい、産業が衰退の一途を辿っている。

そのようななか、我々は天然由来物質を用いた毛髪の染色について研究している。カテキン類などのカテコール構造をもつ天然由来物質（バイオカテコール）において、や金属イオンとの錯形成反応や酵素や O_2 によるその酸化反応などの色素形成反応（図 1）を染色プロセスに利用して、①濃色に染色すること・②洗浄や光に対する色落ちが少なくすること・③様々な色調に染色することを見出してきた [1][2][3]。天然物を利用することで、地球環境や人体に与える影響を比較的少なくでき、世界的に推進されている持続可能な社会への貢献ができる。

そのような中、濃色に染色できる方法としては、後酸化法という染色方法を開発した[4]。それは、2 段階の処理方法であり、第 1 過程でバイオカテコールを毛髪に吸着させて、第 2 段階で吸着したそのバイオカテコールを酸化させて、それによる発色で染色する方法である。この方法をとると、30 ℃ 程度の低温であっても毛髪を濃色に染色可能である。

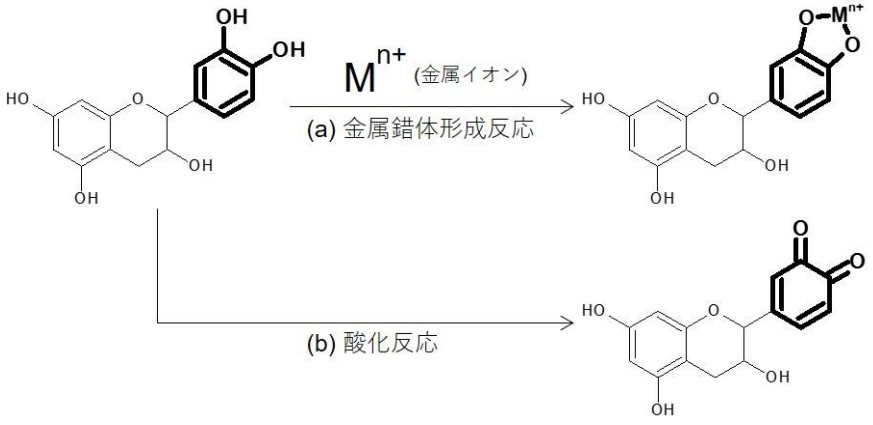


図 1　(+)-カテキンの (a) 金属錯体形成反応 あるいは (b) 酸化反応による色素形成反応。

しかしその方法で、第 1 過程は、バイオカテコール水溶液による簡単な処理で済むが、第 2 過程は塩基性条件下で連続的に O_2 ガス供給するという実用が難しい手法である。

そこで、本研究では、上記の後酸化法を実用可能な手法でより一般的であり、兵庫県と歴史的に関わりの深い「綿」や「絹」などの繊維に対して地球環境に配慮する染色について調査した。具体的には、後酸化法の第 2 過程の酸化処理において酸化剤を検討した。

2　研究方法・研究内容

絹・羊毛・綿・レーヨン・ナイロン・アクリル・ポリエステルの 7 種類の繊維の布帛を図 1 のバイオカテコールの色素形成を利用した次の 2 種類の手法で染色し、その染色性を調べた。

1) 金属媒染法

この方法は、第 1 過程の吸着処理と第 2 過程の媒染処理の 2 段階の処理を行う手法である。吸着処理ではバイオカテコール水溶液に布帛を投入し、その後に媒染剤水溶液に浸漬した。バイオカテコールには、(+)-カテキンやヘマトキシリン、ロスマリン酸などを用いた。媒染剤水溶液には、硫酸カリウムアルミニウム(III)（$AlK(SO_4)_2$）・硫酸銅(II)（$CuSO_4$）・乳酸鉄(II)・クエン酸鉄(III)をそれぞれ用いた（それぞれ Al^{3+} 系・Cu^{2+}系・Fe^{2+}系・Fe^{3+}系）。

2) 酸化染色法

この方法は、第 1 過程の吸着処理と第 2 過程の酸化処理の 2 段階の処理を行う手法である。吸着処理ではバイオカテコール水溶液に布帛を投入し、その後に酸化剤水溶液に浸漬した。酸化剤水溶液には、飽和 O_2 濃度となった 0.1 M 炭酸ナトリウム水溶液、過酸化水素／0.1 M 炭酸ナトリウム混合水溶液、過ヨウ素酸ナトリウム水溶液をそれぞれ用いた（O_2 系・H_2O_2 系・$NaIO_4$ 系）。

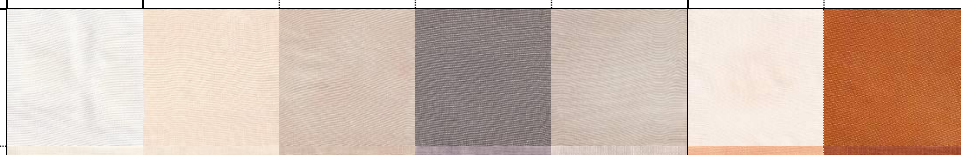
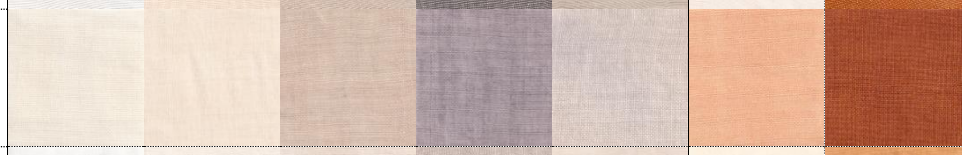
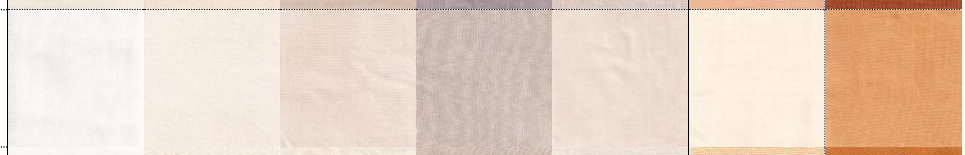
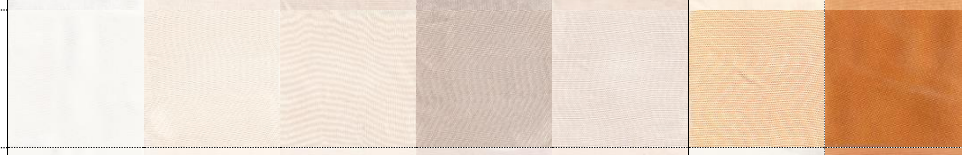
それぞれの染色処理の後、洗浄・乾燥を行い、染色布帛を得た。

3　研究成果

金属媒染法は、伝統的に利用されてきた手法であり、図 1(a)のように(+)-カテキンと金属イオンの錯体形成反応による色素生成を利用した染色法である。30 ℃ で絹布帛を染色処理した結果、Al^{3+}系は淡い橙色、Cu^{2+}系は淡い褐色、Fe^{2+}系は灰色、Fe^{3+}系は淡い茶色と淡色にしか染まらない（表 1）。

一方で、新しい染色法である酸化染色法は、図 1(b)のような(+)-カテキンの酸化反応による発色を利用したものである。それぞれの手法で絹布帛を処理すると、O_2 系は淡い茶色、H_2O_2 系は淡い黄色となり、ほとんど染色できなかった。そのような中、$NaIO_4$ 系は濃い茶色に絹布帛が染色された。いずれの方法も吸着過程が同じであり、その後の発色過程が染色性に差を生んだと言える。酸化処理時に、O_2 系は緩やかに酸化が進んで布帛の色が徐々に変化する。H_2O_2 系は数分の酸化で色素形成が起こるが、直ちに脱色する。$NaIO_4$ 系では酸化開始直後に布帛は濃色となり、染色された。染色性を測定したところ絹布帛において、H_2O_2 系 ~ O_2 系 < Al^{3+}系 < Cu^{2+}系 ~ Fe^{3+}系 < Fe^{2+}系 << $NaIO_4$ 系の順で大きく、

表１　(+)-カテキンを用いて金属媒染法および酸化染色法で染色した布帛の写真（処理温度：30 ℃）。

布帛の種類	未染色の布帛	染色した布帛					
		金属媒染法（従来法）				酸化染色法（新手法）	
		Al^{3+}系	Cu^{2+}系	Fe^{2+}系	Fe^{3+}系	O_2系	$NaIO_4$系
絹							
羊毛							
綿							
レーヨン							
ナイロン							
アクリル							
ポリエステル							

30 ℃で$NaIO_4$系を用いることで、低温でも濃色に染色できることが見出された。吸着処理と酸化処理の順番や(+)-カテキンや過ヨウ素酸ナトリウムの処理の条件を種々検討した結果、吸着処理と酸化処理を別々に順番に行う方法が最も染色性が高いことがわかった。

絹以外の布帛でも$NaIO_4$系で同様に染色試験すると、羊毛・綿・レーヨン・ナイロンでもある程度染色可能であり、アクリル・ポリエステルでもやや染色できることがわかった（表 1）。その他、白髪人毛でも応用可能であった。また、バイオカテコールでは、(+)-カテキン以外にもヘマトキシリンやロスマリン酸、チャ抽出物も利用可能であった。

今後は、染色機構や酸化剤に用いた$NaIO_4$の地球環境や生体に及ぼす影響を調査する必要がある。

4　生活や産業への貢献および波及効果

これまで、天然由来物質を用いた染色加工法において、それ自身の化学反応を活用した染色法は他にない。本研究では、天然由来物質が自然界で受ける酸化反応に着目し、地球環境および人体に対して負荷の小さい条件で、濃色に染色機能加工することを目指した。

その結果、化学酸化剤である $NaIO_4$ を用いることとなったが、低温（30℃）で絹・羊毛・綿などの繊維の布帛を濃色に染色することを見出した。したがって、この手法を利用することで、染色産業の地球環境や人体に与える負荷を低減することができると言える。

その他、本研究成果を応用して研究することで次の波及効果が考えられる。

(a) 天然由来物質を用いた布帛のインクジェット捺染への応用

近年、インクジェットプリンターを応用した布帛の染色技術（捺染）が注目され、実用化されている。利用されている色材は合成色素であり、天然由来物質への転換も望まれていが、天然由来物質を用いた場合、高温蒸気を利用した固着処理が必要であり、実用に向かない。本研究では、室温付近で天然由来物質を用いた染色を可能したため、応用が期待できる。

(b) 天然由来物質を用いた染毛への応用

通常、染毛（ヘアカラーリング）において、人体への負荷が懸念されている酸化染毛剤がほとんど用いられているため、これを天然由来物質を用いた方法に替えることが望まれている。

参考文献

[1] Morimoto, S.; *et al.*, *Proceedings of 11th of Asian Textile Conference*, 1104-1106, Daegu, Korea, 1-4 November (2011).

[2] Yasunaga, H.; *et al.*, *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, **2(3)**, 158-163 (2012).

[3] Matsubara, T.; *et al.*, *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications*, **5(2)**, 94-106 (2015).

[4] Matsubara, T., *et al.*, *Proceedings of 13th of Asian Textile Conference*, **3(C)**, 1061-1064, Geelong, Victoria, Australia, 3-6 November (2015).

研究成果の発表

学術論文

1. Matsubara, T.; Okada, K.; Yagi, K.; Yasunaga, H., Dyeing for Silk Fabrics by Utilising Chemical Oxidation of (+)-Catechin, *Journal of Textile Engineering*, 投稿中.

学術発表

2. 岡田魁斗, 絹の新染色法の開発～ポリフェノールを用いた酸化染色法～, *文部科学省主催第 6 回サイエンス・インカレ口頭発表部門*（サイエンス・インカレ奨励表彰受賞）, 筑波大学, 2017 年 3 月 4 日・5 日.
3. 櫻井千寛, 渡邊克樹, *人に優しい新たな酸化法を用いた 2 ステップヘアカラーリング*, *文部科学省主催第 6 回サイエンス・インカレポスター発表部門*, 筑波大学, 2017 年 3 月 4 日・5 日.
4. 岡田魁斗, 松原孝典, Novel Colouration Technique for Silk Fabrics by Utilising Oxidation of Polyphenols, *Asia-Africa Science Platform Program, Seminar Series 10*, 京都工芸繊維大学, 2017 年 3 月 16 日.
5. 渡邊克樹, 櫻井千寛, 松原孝典, Hair Colouring by Utilising Chemical Oxidation of Tea Extracts, Asia-Africa Science Platform Program, Seminar Series 10, 京都工芸繊維大学, 2017 年 3 月 16 日.
6. 岡田魁斗, 松原孝典, ポリフェノール類の酸化反応を用いた絹の新染色法, *日本農芸化学会 2017 年度大会*, 京都女子大学, 2017 年 3 月 20 日.
7. 櫻井千寛, 渡邊克樹, 松原孝典,カテキン類の化学酸化反応を活用した簡便な新染毛法, 日本農芸化学会 2017 年度大会, 京都女子大学, 2017 年 3 月 20 日.

特　許

8. 松原孝典; 岡田魁斗; 櫻井千寛; 渡邊克樹, 特願 2017-56592（2017 年 3 月 3 日出願）.

新　聞

9. 神戸新聞 2017 年 2 月 25 日 朝刊 第 29 面 掲載（上記 2.および 3.に関して）
10. 鉄鋼新聞 2017 年 3 月 23 日 朝刊 第 5 面 掲載（上記 2.および 3.に関して）
11. 産業新聞 2017 年 3 月 31 日 朝刊 掲載（上記 2.および 3.に関して）