

3d 遷移金属錯体の混合媒染効果に関する研究 (第 1 報)

上垣 良信・中村 聖名・長谷川 達也*

Influence on the hue and color fastness induced by the pre-mordant of two transition elements with using gallic acid as natural dyeing (1st Report)

Yoshinobu UEGAKI, Masana NAKAMURA, Tatsuya HASEGAWA*

要 約

植物染料における染色課題であった濃黒色・高耐光性染色は硫酸バナジル先媒染により解決できた¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。これらの性能を維持しながらさらなる低コストな方法を目指し、従来の硫酸第一鉄先媒染に硫酸バナジンを混合媒染する方法を検討した。その結果、これまでの硫酸バナジル先媒染よりは若干耐光性の低下が見られるものの、高い再現性における低コスト化が可能となった。混合媒染における硫酸第一鉄付着量の高いシルクへの適用は、硫酸バナジル先媒染ウールの黒色度には及ばないものの、混合による低コスト化が可能であることが明らかとなった。

1. 緒 言

植物染料ゴバイシ及びその成分であるタンニン酸や没食子酸染色において、4 価のバナジウム化合物である硫酸バナジンを発色補助剤 (先媒染剤) とすることで、植物染料による染色の課題であった濃黒色・高耐光性を実現し¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾、商品開発を行ってきた。

本研究は、さらなる低コスト化及び機能化を実現するため、3d 遷移金属であるバナジウムと鉄 (従来媒染剤) との混合媒染効果について検討した。

2. 実験方法

2-1 媒染方法

硫酸バナジル及び硫酸第一鉄をそれぞれ (100, 0), (80, 20), (50, 50), (20, 80), (0, 100) mmol/L に調製し、小型の回転式ポット染色試験機である MINI COLOUR (株) テクサム技研) を用いてウール (2/32, 10 g) を媒染した (浴比 1:20, 100 °C, 1 時間)。8 種類の繊維を含む多織交織布 (JIS L 0803 準抛, 試験用添付白布, 日本規格協会) は硫酸バナジル及び硫酸第一鉄をそれぞれ 50 mmol/L で媒染した (n=4)。

2-2 染色方法

染色も MINI COLOUR を用いた (浴比 1:20, 100 °C, 1 時間)。染料はタンニンの構成成分である没食子酸 (関東化学) を濃度 50 % owf で染色した。

2-3 消費性能試験方法

染色後の布帛における耐光堅ろう度試験及び引裂き試験については、以下の JIS 法に準じて実施した。

耐光堅ろう度 : JIS L 0843 (A 法, 第 3 露光法)

引裂き強度 : JIS L 1096 (D 法, ペンジュラム法)

2-4 色彩評価

染色後の色彩は、分光測色計 (SD-6000, 日本電色工業 (株)) で数値化し、色彩管理ソフト (Color Mate Pro, 日本電色工業 (株)) の L*a*b* 表色系で評価した。

染色後の多織交織布における、シルク、ウール、ナイロンの黒色度は、400 nm ~ 780 nm における 20 nm 間隔の反射率から次のクベルカ・ムンクの式により K/S を算出し、これらの総和をトータル K/S として黒色度の指標とした。K/S = (1-R)² / 2R

2-5 表面状態の観察及び元素分析

染色後の多織交織布における、シルク、ウール、ナイロンそれぞれについて、走査型電子顕微鏡 (SU3500, (株) 日立ハイテクノロジーズ製) の反射電子による表面状態の観察を行った (以下「SEM 画像」とする)。さらにエネルギー分散型 X 線解析装置 (EMAX Evolution X-Max20, (株) 堀場製作所製) によって表面元素を半定量した (以下「EDX 分析」とする)。

3. 結果及び考察

3-1 色彩評価

表 1 に混合先媒染ウールを染色した布帛の色彩評価の結果を示す。硫酸バナジル (以下「V」とする) 100 mmol/L

* 山梨県富士山科学研究所

で先媒染した濃黒色布帛を基準色とした。混合媒染の割合について、V を 80 mmol/L に減らし、硫酸第一鉄（以下「Fe」とする）を 20 mmol/L 混合して媒染した布帛との色差 $\Delta E^*(ab)$ は 1.30 であり AA 級許容差であった。これは色の隣接比較で、わずかに色差が感じられるレベルで、一般の測色器機間の器差を含む許容色差の範囲 0.80~1.60 の範囲内であった。Fe の割合を増していき、Fe を 50, 80 mmol/L としても A 級許容差のレベルを保った。A 級許容差は色の離間比較では、ほとんど気付かれないレベルで、一般的には同じ色だと思われているレベルである⁸⁾。しかしながら、Fe だけの先媒染では C 級許容差となりマンセル色票、JIS 標準色票において 1 歩度に相当する色差となった。L*a*b*値を比較したところ、明度 L*値は高めでたが a*b*値が基準色に近い値となった条件、すなわち (V : Fe) を (20 : 80) あるいは (50 : 50) mmol/L での混合媒染が望ましいと考えられた。

表1 混合先媒染ウールの濃度 50 % owf 没食子酸染色における色彩評価

混合媒染溶液濃度 (mmol/L)		L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$	呼び名
V ^{a)}	Fe ^{b)}					
100	0	14.06	-0.30	-0.57	0.00	基準色
80	20	15.36	0.17	-0.35	1.30	AA級許容差
50	50	16.88	-0.30	-0.71	2.60	A級許容差
20	80	15.78	0.14	-0.25	1.73	A級許容差
0	100	23.40	1.68	3.06	10.02	C級許容差

a) V : 硫酸バナジル, b) Fe : 硫酸第一鉄

3-2 耐光堅ろう度評価

表2に混合先媒染ウールを染色した布帛の耐光堅ろう度を示す。Feを混合することで耐光堅ろう度4級以上から3-4に若干低下する傾向にあったが、従来の脆弱な耐光堅ろう度（3未満）より飛躍的に高い堅ろう性は保持していた。古濱はシルクを被染繊維として、鉄媒染濃度を高める（最大で0.5 mmol/L）と、各種堅ろう度のなかで耐光堅ろう度のみ向上する可能性があることを明らかにしている⁹⁾。今回、ウールにおいては100 mmol/Lの高濃度Fe先媒染においては耐光堅ろう度の向上は認められず、3未満であった。このことから、ウールにおいてFeによる耐光性向上効果は低く、混合して添加したVの効果により、耐光堅ろう度が向上したものと考えられる。

表2 混合先媒染ウールの濃度 50 % owf 没食子酸染色における耐光堅ろう度

混合媒染溶液濃度 (mmol/L)		耐光堅ろう度
V ^{a)}	Fe ^{b)}	
100	0	4以上
80	20	3-4
50	50	3-4
20	80	3-4
0	100	3未満

a) V : 硫酸バナジル, b) Fe : 硫酸第一鉄

3-3 引裂き強度評価

表3に混合先媒染ウールを染色した布帛の引裂き強度を示す。我々が媒染に用いたバナジウムイオン及び鉄イオンはいずれも硫酸塩である。一般的に、「硫酸塩は保存中に硫酸を発生して繊維を損傷する」ということが経験的に言われることがあるが、古濱は、シルク及び綿の平織を用いた実験において、Feの酢酸塩と硫酸塩でのダメージの差が確認できなかったとしている⁹⁾。我々の媒染においては、Fe濃度が200倍高く、またシルクでなくウールでの実験であるという違いがある。Feのみの媒染では、引裂き強度が低かった（11.5 (N)）。しかしながら、同じ硫酸塩であるVのみの媒染では、Feよりも引裂き強度は高かった（14.0 (N)）。また、混合媒染した布帛の引裂き強度はV単独の先媒染での布帛と同等の強さを有していた。

表3 混合先媒染ウールの濃度 50 % owf 没食子酸染色における引裂き強度

混合媒染溶液濃度 (mmol/L)		引裂き強度 (N)
V ^{a)}	Fe ^{b)}	
100	0	14.0
80	20	15.5
50	50	15.5
20	80	15.0
0	100	11.5

a) V : 硫酸バナジル, b) Fe : 硫酸第一鉄

3-4 染色再現性評価

図1に多織交織布を用いたV-Fe等モル濃度混合媒染による染色再現性について示す。シルク、ウール、ナイロンが染着している。

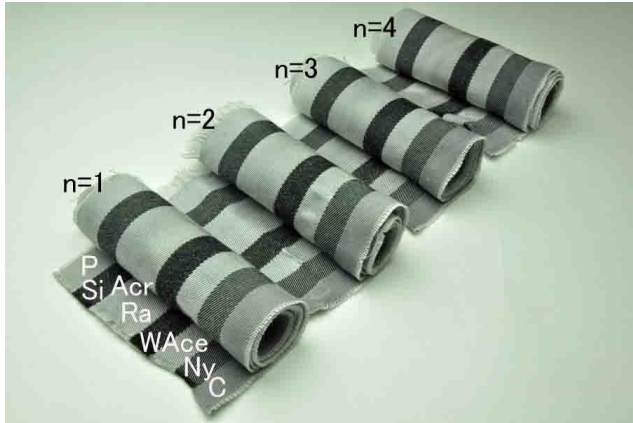


図1 多繊維交織布における再現性試験

P : ポリエステル, Si : シルク, Acr : アクリル
 Ra : レーヨン, W : ウール, Ace : アセテート
 Ny : ナイロン, C : コットン

混合媒染 : 硫酸バナジル 50 mmol/L
 硫酸第一鉄 50 mmol/L

図2に染色後の多繊維交織布のうちシルク, ウール, ナイロンについての黒色度を Total K/S 値で示す. シルク, ウールがほぼ同等の黒色度とみなしたとき, ウールはそれらの約2倍の黒色度となった. また, ナイロンよりも若干シルクの黒色度が高かった.

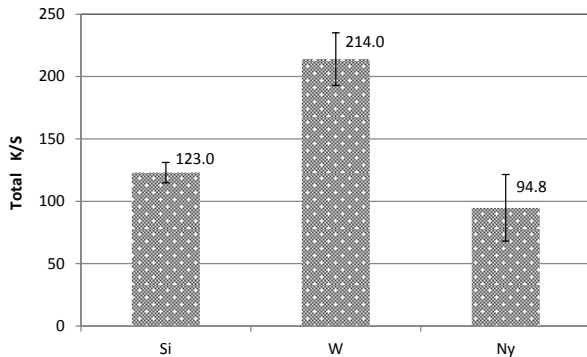


図2 素材の違いによる黒色度の差

Si : シルク, W : ウール, Ny : ナイロン
 混合媒染 : 硫酸バナジル 50 mmol/L
 硫酸第一鉄 50 mmol/L

図3に染色後の多繊維交織布のうちシルク, ウール, ナイロンについて, 再現性試験の結果を色差 ($\Delta E^*(ab)$) 値で示す. 4回の染色操作後のそれぞれの素材における黒色染色物の再現性を示している. どの素材もA級許容差(緑)は満たしており, 再現性の高さが確認できている. 3つの素材のうち, 特にシルクとウールについてはAA級許容差(青)も満たしていた⁸⁾.

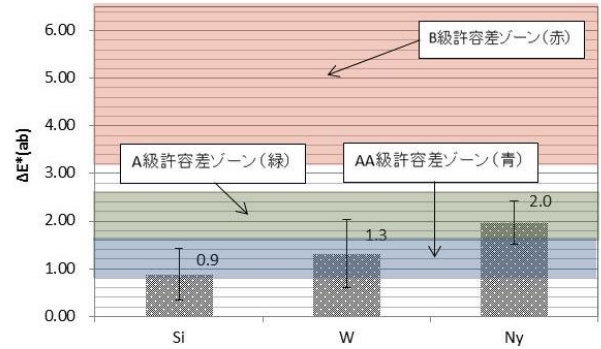


図3 再現性試験における色差

Si : シルク, W : ウール, Ny : ナイロン
 混合媒染 : 硫酸バナジル 50 mmol/L
 硫酸第一鉄 50 mmol/L

3-5 表面観察

図4, 図5, 図6(図5の拡大)及び図7にV 50 mmol/L, Fe 50 mmol/Lで混合媒染し, 濃度50% owf没食子酸染色したシルク, ウール及びナイロン糸の表面SEM画像を示す. どの素材表面もダメージは見られない. 引裂強度の低下もなかったことから, 混合媒染における繊維の損傷はほとんどないものと考えられる.

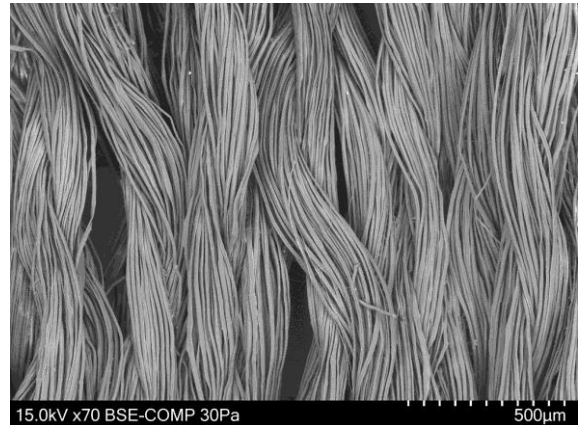


図4 シルク糸のSEM画像

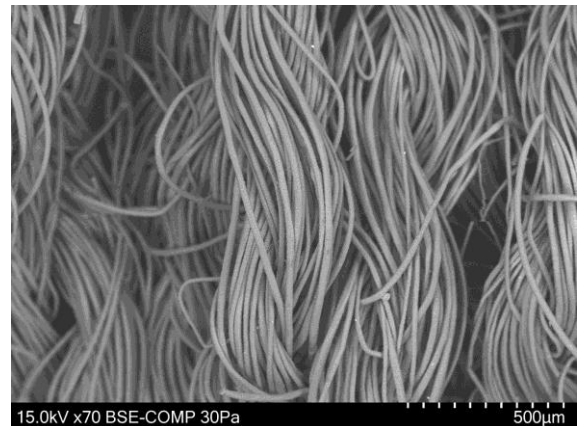


図5 ウール糸のSEM画像

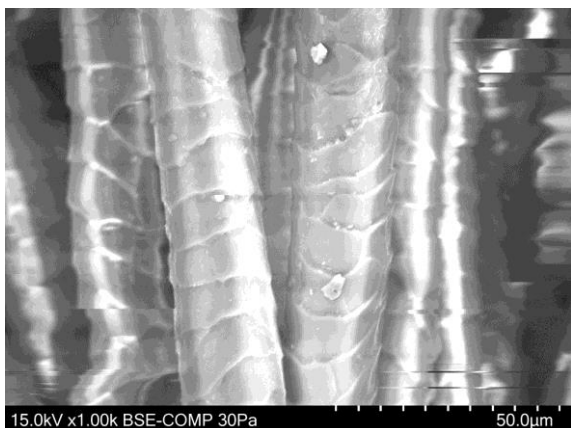


図6 ウール糸のSEM画像(拡大)

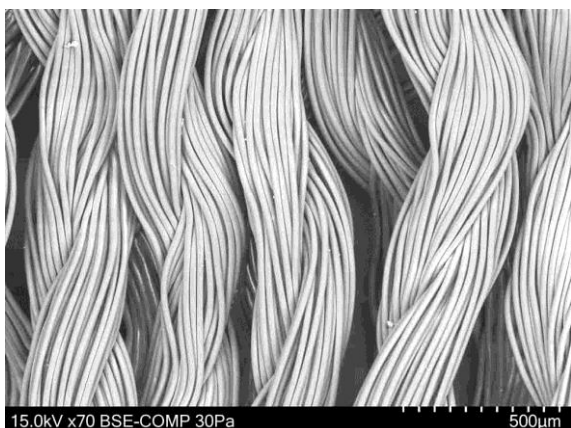


図7 ナイロン糸のSEM画像

3-6 EDX分析

図8に染色後の多織交織布のうちウールのEDX定性スペクトルを示した。ウールケラチン由来の硫黄(S)、帯電防止剤のシリコン(Si)、混合媒染剤でウール付着分のV及びFeのピークが検出された。表4にシルク、ウール、ナイロンのEDX分析による半定量の結果を示す。シルク、ウール、ナイロンの半定量結果を比較するとVはシルクとナイロンで同程度付着しており、ウールは最も付着量が高くシルク、ナイロンの約5倍付着していた。Feに注目すると、VとFeを等モル濃度で処理したにも関わらず、ウール、ナイロンのFe付着量は低く、シルクが最も付着していた。シルク素材を対象にした混合媒染は、さらなるコスト低減効果が期待される素材であることが明らかとなった。バナジウムの付着性は、ウールのS、シルク及びナイロンのアミド結合と相性が良いのではないかと推察される。これまでにV先媒染ウールでの最適条件は明らかとなっている⁹⁾ことから、今後はシルクでの最適条件を探索したいと考えている。

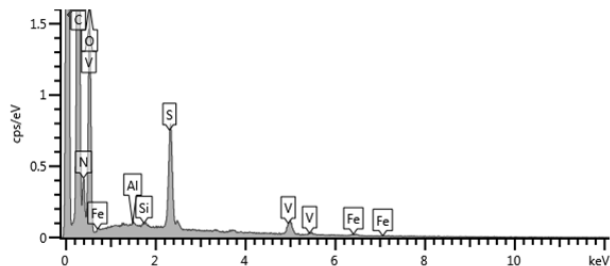


図8 ウールのEDX分析の定性スペクトル

表4 EDX分析による半定量結果

素材 元素	シルク	ウール 質量%	ナイロン
C	55.96	54.70	78.14
N	12.97	10.98	
O	29.81	28.08	21.28
Al	0.03	0.04	
Si	0.02	0.06	
S	0.11	3.37	
V	0.50	2.40	0.51
Fe	0.61	0.36	0.07

4. 結 言

植物染料における染色課題であった濃黒色・高耐光性染色はV先媒染により解決できたが¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾、従来のFe先媒染に少量のVを混合媒染することで、若干の耐光性低下は見られるものの、高い再現性における低コスト化を可能とするものであった。混合媒染におけるVとFe付着量に注目すると、シルクでの処理はFe付着量の少ない混合媒染ウール黒色度に及ばないものの、最も混合による低コスト化が高いものと考えられた。

謝 辞

研究においてご助言・ご指導していただきました山梨大学大学院医学工学総合研究部の佐藤哲也准教授に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 上垣良信, 他: バナジウム媒染による繊維の濃黒色化に関する研究, 平成 23 年度山梨県富士工業技術センター業務・研究報告, 48 (2011) .
- 2) 上垣良信, 他; バナジウム媒染による繊維の濃黒色化に関する研究 (第2報), 平成 24 年度山梨県富士工業技術センター 業務・研究報告, p29 (2012) .

- 3) 上垣良信, 他: バナジウムの染色技術への利用, 繊維学会誌, 69, 55 (2013) .
- 4) 上垣良信, 他: バナジウムによる緑色染色の研究 (第 1 報), 平成 25 年度山梨県富士工業技術センター 業務・研究報告, 48 (2013)
- 5) 上垣良信, 他: バナジウムによる緑色染色の研究 (第 2 報), 平成 26 年度山梨県富士工業技術センター 業務・研究報告, 53 (2014)
- 6) 上垣良信, 他: 植物染料五倍子染色におけるバナジウム先媒染の最適条件, 日本繊維製品消費学会誌, Vol.55, No4 (2014)
- 7) 上垣良信, 他: バナジウムを利用した緑色染色, 日本繊維製品消費学会誌, Vol.56, No5 (2015)
- 8) 日本電色工業(株): 「色の許容差の事例 色と光の知識 (カラーストーリー)」
<https://www.nippondenshoku.co.jp/web/japanese/colorstory/08_allowance_by_color.htm> (2015/8/27アクセス)
- 9) 古濱裕樹: 天然染料染色における金属使用の低減にむけて, 文部科学省科学研究費補助金, 若手研究 (B), 研究成果報告書 (平成 25 年度), (2010~2012)