

# セルロース系繊維の前処理条件が

## 天然染色の染色性に与える影響

Effect of pretreatment conditions of cellulosic fibers on natural dyes.

福島技術支援センター 繊維・材料科 中島孝明

応募企業 福島染工株式会社

セルロース系繊維を酸性に調製した桃剪定枝の染色液で染色すると、タンパク質やタンニン酸による前処理をせずに染色できることから、金属塩水溶液に浸漬させ金属塩を付加したセルロース系繊維を染色することで、金属イオンによる色調の変化や染色堅牢度の向上がみられるかを検証した。金属塩水溶液で処理後に染色し、測色と摩擦による染色堅牢度を測定した結果、金属塩による前処理の有無による効果の差は確認できなかった。要因として繊維に付着した金属塩が染色液中に溶解したことなどが考えられた。

Key words: 天然染色、前処理、セルロース系繊維

### 1. 緒言

近年 SDG s の意識の高まりもあり、天然物由来の染色材から抽出した染料や染色された製品は、合成染料に比べて人体や環境への負荷が低いといった利点から注目され、応募企業でも天然染色に取り組んでいる。応募企業では天然染色した製品が海外へ輸出されることを念頭にセルロース系繊維をカチオン化剤のような化学合成薬品を使わない染色方法を要望していた。

一般に天然染色は絹や羊毛などのタンパク繊維に対して染着性が良く、麻や綿等のセルロース系繊維に対しては染着性が悪い傾向がある。そのためセルロース系繊維に対して染着性を向上させる目的で、天然物ではタンパク質やタンニン酸等、合成物ではカチオン化剤等での前処理が必要となる。しかし天然物に限っても、タンパク質による加工では色落ちしやすく、タンニン酸では黒味を帯びるため、元来の色素を活かした染色ができないなどの課題がある。

今年度の基盤技術開発支援事業の研究から、桃の剪定枝から作製した染色液を酸性にすることで染色性が向上することがわかったが、セルロース系繊維に対しても同じように染色液を酸性にすることで染色できた。

また天然染色では、植物から抽出した染色液で染色する際に、金属塩水溶液に浸し金属イオンと染料色素を反応させることで色調の調整や染色堅牢度を向上することができる。

そこで、セルロース系繊維にタンパク質やタンニン酸による前処理をせずに金属塩水溶液への浸漬処理を行い、酸性の桃剪定枝の染色液で染色することで、金属イオンによる色調の変化や染色堅牢度の向上など染色性が改善できるかを検証した。併せて、一般に行われるカチオン化剤による前処理加工を行い染色した試料とも測色や染色堅牢度の結果を比較し、実用性について検証した。

事業課題名「セルロース系繊維の前処理条件が天然染色の染色性に与える影響」  
[令和3年度][新製品・新技術開発促進事業]

### 2. 実験

#### 2. 1. 試料

試料として企業提供のセルロース系繊維である綿糸(32/2番手)を8[g]の総糸にした。また、糸の不純物を洗浄するためにステンレス桶にイオン交換水で調製した非イオン界面活性剤0.5[g/L]の水溶液5[L]に総糸を浸し、80~90[°C]で20分間攪拌しながら精練処理を行った。精練後、イオン交換水で2回すすぎ、手で絞りステンレスかご上で自然乾燥させた。

#### 2. 2. 糸への前処理

前処理溶液を表1の#1~7のとおり作製した。金属塩については糸量に対して無水和物換算で5[%]量に調製した薄い溶液と、質量パーセント濃度5[%]または2.5[%]で調製した濃い溶液を準備した。併せて、手軽に入手できる低濃度の金属塩を含む溶液として当所の井水で処理する試料も用意した。

カチオン化剤はダンシェード185(ニッポーメディカル(株))を用い、使用手引きに従い浴比1:20となるよう調製した。

また、精練後に前処理をしないブランク試料を比較用に用意した。

前処理は、表1の#1~7の処理溶液が入った500[mL]ビーカーに精練乾燥した総糸を浸しウォーターバスで加温した。80[°C]まで20分かけて昇温し、80[°C]到達後に30分処理した。なお、カチオン化剤には、製品の使用手引きに従い80[°C]到達後に炭酸ナトリウム2.0[g]を加えた。

処理後は、糸を各処理溶液から軽く絞って取り出し、さばき広げて自然乾燥させた。

表1 総糸の前処理条件

#	試料名称	溶質	濃度 [%]	容量 [mL]
1	薄カリミョウバン	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.13	300
2	濃カリミョウバン	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	2.50	300
3	薄塩化マグネシウム	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.15	300
4	濃塩化マグネシウム	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	5.00	300
5	薄酢酸アルミ	Al (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	0.23	200
6	カチオン化剤	ダンシェード 185	1.00	200
7	井水	-	-	200
8	ブランク	-	-	-

### 2. 3. 染色液の抽出

桃剪定枝の染色液は、申請企業が所有する抽出装置を用いて作製した。県農業総合センター果樹研究所から提供頂いた桃剪定枝 500[g] を 5[cm] に切り揃え、不織布の巾着袋に入れた。初めに剪定枝の表面を洗浄するため、抽出装置に水を 5[L] 加え、剪定枝を巾着袋ごと 10 分間煮沸し、排水した。

抽出は炭酸ナトリウム 0.75[g/L] の水溶液で行った。炭酸ナトリウム水溶液 5[L] を抽出装置に加えて、95[°C] に設定し巾着袋に入った剪定枝を 1 時間抽出し抽出液を回収した。この操作を 2 回行い、2 回分の抽出液を合わせて染色液とした。染色液は、エタノール 1[%] 量を加えてポリタンクで遮光保存した。

### 2. 4. 試料の染色

染色は総糸 8[g] に対して 400[mL] の染色液で行った。染色液の pH を揃えるため、2[L] ビーカーに染色液約 1.6[L] を分取し、クエン酸一水和物で pH4 に調製した。

500[mL] ビーカーに 400[mL] ずつ分取し、40[°C] に設定したウォーターバスに浸した。1~4 の総糸をそれぞれ浸し、70[°C] まで 15 分かけて昇温し、70[°C] に到達後は 5 分間定温を保った。その後、染色液から総糸を取り出し、イオン交換水で 2 回すすぎ、手で絞ってからさばき広げ、自然乾燥させた。同様の手順で 5~8 の総糸も染色した。

### 2. 5. 染色試料の測色

2. 1. で処理した染色前の総糸と、2. 3. で染色した総糸の色差を測定した。測色は測色計を用いて行い、測色条件は光源を D65、視野角 10[°] で、L\*a\*b\* の値を記録した。測定は、机上の反射の影響がないよう糸束をまとめた上で、測定場所と向きを変えて 5 回測定を行い、平均値を結果として用いた。

### 2. 6. 摩擦堅牢度の測定

前処理による染色堅牢度への影響を確かめるため、摩擦堅牢度を測定した。

試験方法は「JIS L 0849 : 2013 摩擦に対する染色堅ろう度試験方法」の 8.1.2 摩擦試験機 II 形(学振形) に準じて実施し、乾燥試験と湿潤試験を行い、計器法によって判定した。

試験は染色した試料から、比較用のブランク試料と最も染色前後の色差が大きく濃色に染まったカチオン化剤を実施した。金属塩で前処理をした試料はブランク試料と同程度の測色値であり、摩擦堅牢度に差が見られないことが予測されたため、特徴的な試料から抜粋して実施することにした。桃剪定枝による染色では、桃色がイメージであることから赤みを示す a\* 値に着目し、最も a\* 値が高く濃色に染色された濃カリミョウバンと、最も a\* 値が低く薄く染色された薄塩化マグネシウムを選択し、金属塩による摩擦堅牢度への影響がみられるか試験した。

## 3. 結果

### 3. 1. 染色と測色結果

2. 3. で抽出した染色液の pH は 10.2 であった。表 2 にクエン酸一水和物で pH 調整を行い染色直前に各ビーカーの染色液の pH を測定した結果と、染色後の染色液の pH を測定した結果を示す。また、染色した総糸の測色結果を表 3 に示し、図 1 に写真を図 2 に L\* 値及び図 3 に a\*b\* 値の分布図を示す。

表2 染色前後の pH

#	試料名称	染色前の pH	染色後の pH
1	薄カリミョウバン	4.1	4.1
2	濃カリミョウバン	4.1	3.7
3	薄塩化マグネシウム	4.1	4.1
4	濃塩化マグネシウム	4.1	3.7
5	薄酢酸アルミニウム	4.1	4.0
6	カチオン化剤	4.1	4.3
7	井水	4.1	4.1
8	ブランク	4.1	4.1

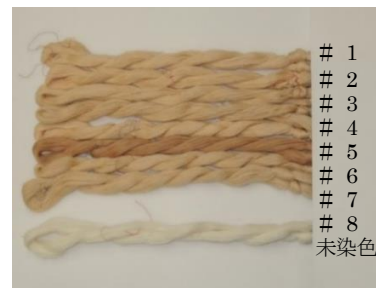


図1 染色後の総糸

表3 染色後の測色結果と染色前との色差

#	試料名称	染色後の			染色前後の $\Delta E^*(ab)$
		L*	a*	b*	
1	薄カリミョウバン	75.48	7.86	17.36	16.2
2	濃カリミョウバン	73.30	8.71	17.61	18.6
3	薄塩化マグネシウム	74.28	7.64	17.78	17.7
4	濃塩化マグネシウム	71.55	7.93	17.18	18.5
5	薄酢酸アルミ	74.91	7.75	16.72	16.9
6	カチオン化剤	60.23	11.50	17.80	28.1
7	井水	73.99	7.78	17.47	17.3
8	ブランク	73.05	7.25	16.26	18.2

表4 染色前後の pH

#	試料名称	試験 状態	汚染等級 [級]	Ns	$\Delta E^*(ab)$
2 濃カリミョウバン	乾燥	5	5.25	0.5	
	湿潤	3-4	3.96	6.4	
3 薄塩化マグネシウム	乾燥	5	5.27	0.9	
	湿潤	3-4	3.96	6.6	
6 カチオン化剤	乾燥	4	4.10	4.8	
	湿潤	2-3	2.86	12.3	
8 ブランク	乾燥	5	5.32	0.8	
	湿潤	3-4	3.76	7.9	

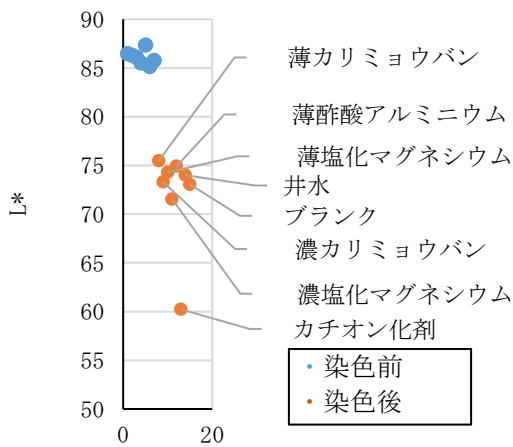


図2 L\*値の分布図

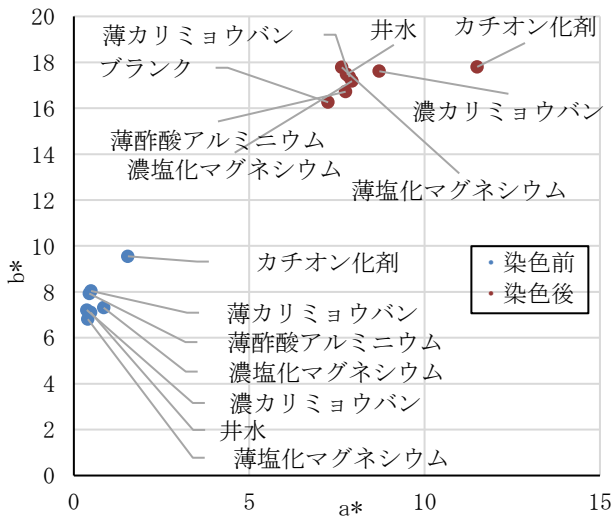


図3 a\*b\*値の分布図

### 3. 2. 染色堅牢度結果

綿の添付白布を基準とした時の4検体における白布汚染等級対応値 (Ns 値)、汚染等級、色差を表4に示す。

## 4. 考察

### 4. 1. 染色と測色結果

全体の染色結果として図1の写真や図2及び図3の分布図に示すようにカチオン化剤以外はほぼ同系色に染色された。

薄い金属塩溶液で前処理した試料は表3が示す染色前後の色差が17程度であり、ブランク試料と差は見られなかった。今回実施した金属塩の種類では、前処理によって染色後の色相に影響を与えないと考えられる。前処理時の金属塩濃度を高めた試料は、低い濃度で処理した試料よりも色差が1程度大きくなったのは染色液の pH の影響であるとみられる。表2に示すように試料番号#2と#4の染色後の pH が他と比べて酸性側に傾いていた。本実験では前処理後、洗浄せずに染色液に浸したため、糸に付着した金属塩が染色液に溶解し pH が下がったと考えられる。桃剪定枝の染色液では pH が低い方が濃色に染まる傾向がみられるため、前処理の金属塩濃度の高さではなく染色時の pH の影響で色濃く染まったと考えられる。

井水で前処理した試料もブランク試料の測色値と差が見られなかった。井水で処理することにより井水に含まれる金属塩等が影響することが考えられたが、染色後の色相に影響しないことが確認できた。

セルロース系繊維に金属塩を付加した状態で染色することで、色相の変化がみられることを期待したが今回用意した試料では変化が確認できなかった。要因としては繊維に付着した金属塩が繊維と固定されておらず染色液中に溶解してしまったことなどが考えられる。

カチオン化剤で前処理した試料が最も染色前後の色差が大きく、色濃く染まることが確認できた。特に明度の L\*値が低い暗く、a\*値が大きいため赤みが強く染まることかが確認できた。カチオン化剤ではセルロース系繊維に染料が染着できる化合物を付与するが、酸性にした染色液による染色でも染色性が向上したことが確認できた。

#### 4. 2. 染色堅牢度について

金属塩で前処理した試料は、濃度や種類に関わらずブランク試料と汚染等級に差が見られなかった。染色堅牢度においても今回実施した金属塩の前処理では、繊維に付着した金属塩が繊維と固定されておらず染色液中に溶解してしまったことなどが要因となり、想定していた金属イオンと染料色素の反応による染色堅牢度の向上といった効果は見られなかったと考えられる。

カチオン化剤で前処理した試料は、他の試料と比較し乾燥湿潤共に1等級悪い結果となった。カチオン化剤の働きにより染料が生地に染着しやすくなり、濃色に染色されるようになった一方で、カチオン化剤には生地との結合の強さを向上する働きはないと考えられるため、濃色に染色されたものほど堅牢度が悪くなる傾向が反映されたものと考えられる。

実使用に当たって乾燥湿潤共に3級以上の摩擦堅牢度を求める場合、金属塩で前処理した試料とブランク試料は通常の使用において問題ない染色堅牢度を有していると考えられ、カチオン化剤については染色後の精練を丁寧に行うなど何らかの配慮が必要であると考えられる。

#### 5. 結言

セルロース系繊維を金属塩水溶液に浸漬処理を施し、酸性の桃剪定枝の染色液で染色し、染色物の測色と染色堅牢度を測定した。併せて、カチオン化剤による前処理加工を行い染色した試料と結果を比較して実用性について検証し、以下の結果が得られた。

○タンパク質やタンニン酸による前処理をしない条件での金属塩による処理は、被染物の色相と染色堅牢度でブランク試料との差が確認できず、染色性の改善には影響しないと考えられる。

○カチオン化剤による前処理のような染色性の向上は見られなかったが、摩擦堅牢度についてはブランク試料を含めてもカチオン化剤による処理をした試料を上回る結果が確認でき、実用できる染色堅牢度を有していた。