

バナジウムによる緑色染色の研究（第1報）

上垣 良信・渡辺 誠・佐藤 哲也*・小泉 雅子**・長谷川 達也**

Green Dyeing of Wool Fibers Using Vanadium (1st Report)

Yoshinobu UEGAKI, Makoto WATANABE, Tetsuya SATO^{*1}, Masako KOIZUMI^{*2} and Tatsuya HASEGAWA^{*2}

要 約

従来からの鉄を発色補助剤とした植物染料による緑色染色は濃さと耐光性において課題がある。我々は鉄と同じ遷移金属元素であるバナジウムを新たな発色補助剤とした。4 価のバナジウム化合物である硫酸バナジル溶液では、植物染料を用いずに 30mM から 300mM の濃度によるバナジウム溶液だけでも濃い緑色にウールを染色することができた。300mM のバナジウム溶液で前処理したウールを植物染料であるクチナシで染色すると、従来の酢酸鉄で前処理したウールよりも赤味が少なく濃い緑色系に染まった。また、露光前後での色差について鉄を用いた場合よりも小さくなり、さらに若干の耐光性向上が見られた。これらの色相や耐光性にはバナジウムの錯体が関係していると思われ、pH を含めた染色や染色後の洗浄条件が今後の検討課題と考えられた。

1. 緒 言

近年、合成染料隆盛の中で天然染料が伝統産業として再認識され、根強く支持されている。特に、森林などの自然な印象を与える緑色への需要は古くから現在においても非常に高い。葉緑素クロロフィルといった単一天然色素で緑色に染色することは、色の濃さや色相・色彩の面から非常に困難で、通常は藍のような青色と黄色を何回も重ねて発色させることが多く、従来の方法では染色操作も複雑である¹⁾。また、これらの緑みがかかった色は天然染料の色彩データベースにも低明度なものがなく濃い緑色が存在しない²⁾。現在、手軽に入手できる市販の植物染料は青色系クチナシを発酵させて製造するクチナシグリーンであり、濃色にするためには酢酸鉄を発色補助剤としている。しかしながら、この場合も耐光性が低く非常に濃い緑色は得難い。そこで本研究では、バナジウムを酢酸鉄に代わる新しい発色補助剤とし、緑色系に染色する方法の有用性に関する研究を行った。

2. 実験方法

2-1 多織交織布の染色方法

4 価のバナジウム化合物である硫酸バナジル（関東化学(株)）および 5 価のバナジウム化合物であるメタバナジン酸アンモニウム（関東化学(株)）をそれぞれ 30g/L（約 37mM）に調製し多織交織布（JIS 染色堅ろう度試験用布）を染色した。染色は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）を用いた（浴比 1:20, 100 °C, 1 時間）。

2-2 ウール糸の染色方法

硫酸バナジル濃度 0.3mM~300mM の溶液でウール糸（2/32, 10g）の染色をそれぞれ行った（浴比 1:20, 100 °C, 1 時間）。

2-3 クチナシ色素を用いたウール糸の染色方法

50%owf での植物染料クチナシ（山宗実業, ちなしグリーン）を用いてウール（2/32, 10g）を染色した。前処理として 300mM 酢酸鉄（浴比 1:20, 100 °C, 1 時間）及び 300mM 硫酸バナジル（浴比 1:20, 100 °C, 1 時間）を実施し比較検討を行った。

2-4 硫酸バナジル溶液 pH が溶液色へ及ぼす影響

酢酸, 20%塩酸, 0.1M 及び 1M 水酸化ナトリウムをそれぞれ 300mM 硫酸バナジル溶液へ適量添加し, Whatman pH 試験紙の色から pH を判定した。

2-5 色彩評価の方法

染色後におけるウールの色彩は、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*表色系及び反射率で評価した。

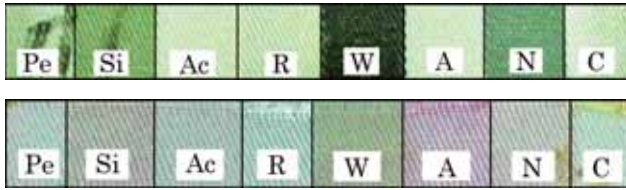
3. 結果及び考察

3-1 素材の違いによるバナジウム染色の染着性

図 1 に硫酸バナジルおよびメタバナジン酸アンモニウム溶液を用いて、それぞれ 8 種類の繊維素材を交織した布を染色した結果を示す。緑色染色には硫酸バナジルが有効であり、ウール素材が最も濃く染まった。

*1 国立大学法人山梨大学

*2 山梨県環境科学研究所



(上：硫酸バナジル，下：メタバナジン酸アンモニウム)
 Pe) ポリエステル，Si) シルク，Ac) アクリル
 R) レーヨン，W) ウール，A) アセテート
 N) ナイロン，C) コットン
 図1 素材の違いによるバナジウム染色の結果

3-2 ウール素材への緑色染色における硫酸バナジル溶液濃度の影響

硫酸バナジル濃度を 0.3mM~300mM に変化させて染色したウールの緑色さ及びそれぞれにおける染色排水の色について図 2 に示す。図より、概ね 30mM 以上の濃度による染色において、ウールが濃い緑色に染色される傾向が明らかとなった。また、硫酸バナジル溶液は青色系の溶液で 30mM 以上の濃度で排水に着色がみられた。これらは残留したバナジウム錯体の色と考えられ、構造の推定を調査しているところである。



a) 0.3mM b) 1mM c) 3mM d) 10mM
 e) 30mM f) 100mM g) 300mM
 (上：糸，下：染色後の処理液)
 図2 ウール素材への緑色染色における硫酸バナジル溶液濃度の影響

3-3 硫酸バナジル溶液 pH が溶液色へ及ぼす影響

図 3 に硫酸バナジル溶液の pH が溶液色へ及ぼす影響について示す。a)b)c)の溶液について色の変化が小さいことを確認した。このことから硫酸バナジル溶液は酸性領域において、バナジウム錯体が青色の化合物となって安定するものと考えられる。しかしながら OH⁻が豊富なアルカリ性になると緑色 (d) の化合物になり、強アルカリになると茶色となり沈殿を生じた (g, h)。ウールを濃く染色させる pH 条件については検討中であり、染色堅ろう度を向上させるための洗浄条件として pH 条件を変化させることも今後の検討課題である。ウールは 5%水酸化ナトリウム溶液等の強アルカリで溶解するため、染色や洗浄の際には pH 範囲に注意する必要があるものと考えられる。



a) 無添加 pH: 約 5~6 (硫酸バナジル 300mM)
 b) 酢酸添加 pH: 約 2~3
 c) 20%塩酸添加 pH: 約 1
 d) 水酸化ナトリウム添加 pH: 約 7~8
 e) 水酸化ナトリウム添加 pH: 約 8
 f) 水酸化ナトリウム添加 pH: 約 9
 g) 水酸化ナトリウム添加 pH: 約 10~12
 h) 水酸化ナトリウム添加 pH: 約 14
 図3 硫酸バナジル溶液の pH が溶液色へ及ぼす影響

3-4 染色後ウールの色彩へ及ぼす硫酸バナジル溶液濃度の影響

図 4 及び図 5 にアルカリ等を添加しない硫酸バナジル溶液の濃度を変化させ、それぞれウールを染色した色彩評価について示す。図 4 は L*a*b*表色系における a*b*図で -a*方向が有彩色の緑色系を示し、+b*方向が有彩色の黄色系に染まったことを示している。また、原点に近づくほど無彩色となることを示している。図 5 はそれぞれ対応する硫酸バナジル溶液濃度で染色したウールの明るさ L*値をプロットしたものである。これらの図より、硫酸バナジル濃度 10mM を境にして、0.3mM~3mM の低濃度領域では薄い黄色に、30mM~300mM の高濃度領域で濃い緑色に染色できることが明らかとなった。

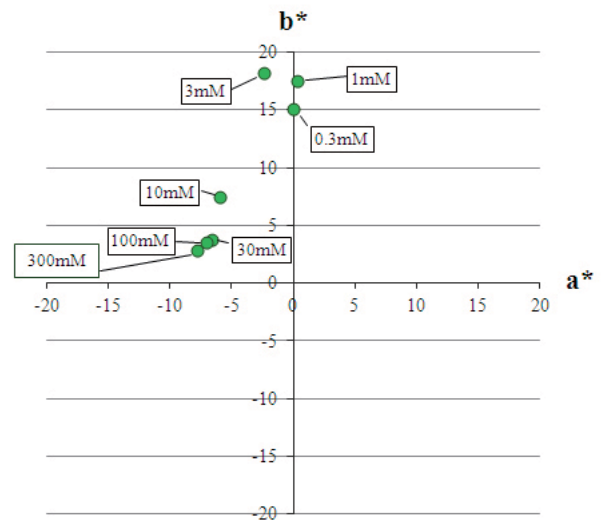


図4 染色後ウールの色彩へ及ぼす硫酸バナジル溶液濃度の影響 (a*b*図)

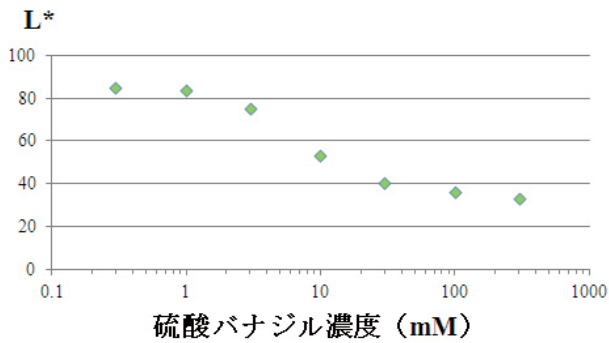
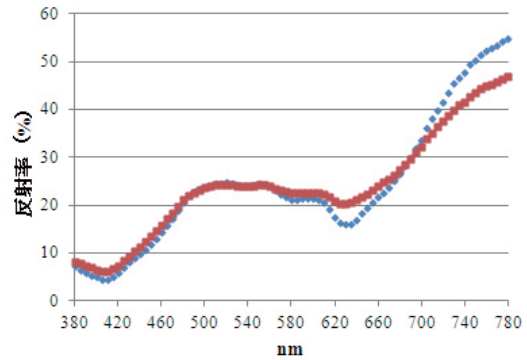


図5 染色後ウールの色彩へ及ぼす硫酸バナジル溶液濃度の影響 (L*図)

3-5 クチナシ緑色染色におけるバナジウムの発色補助剤としての有効性

図6に緑色系植物染料クチナシで染色したウールの耐光試験前後における反射率の変化を示し、同様に図7はクチナシ染色において従来の発色補助剤である酢酸鉄を300mM用いた時の反射率の変化、図8には硫酸バナジルを酢酸鉄と同モル濃度用いた時の反射率の変化を示す。図6より発色補助剤を用いない染色物は露光により630nm付近の橙色に相当する波長の反射率が高く変化し、赤色系に相当する波長の700~780nmに相当する波長の反射率が大きく変化した。図7は従来法の改善策として用いられる発色補助剤の酢酸鉄を用いた場合である。酢酸鉄を用いた場合は630nmの変化は抑えられているが、赤系の反射率変化に改善は見られないことがわかる。これらはともに、露光により染料が分解したものと考えられる。図8は従来の酢酸鉄の代わりに新しい発色補助剤として硫酸バナジルを用いた場合である。露光前後ともに青緑色から緑色系統の波長に相当520nm付近が極大ピークを示しており、また赤味が少ないことが明らかである。また、図6及び図7と比較して、露光前後での差が少なく特定の波長領域に大きな差も認められない。反射率の差が少ないことは耐光性が従来法よりも高いことを示すものと考えられる。反射率のプロットの形状からバナジウムを発色補助剤に用いた場合は特に620~780nmの反射率が低くなることが特徴である。このことは、染色によりウール-クチナシ色素-バナジウム間に赤系統の波長を吸収するバナジウム錯体が生成しているものと推察される。

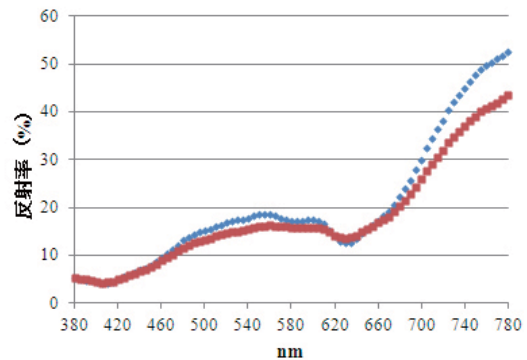
図9にL*a*b*表色系における露光前後の色差(ΔE*)を用いた発色補助剤の種類毎に示す。発色補助剤を用いない場合や従来の酢酸鉄を用いた場合のΔE*値は4.5~4.8であった。このΔE*値はB級許容差と呼ばれるΔE*値の範囲3.2~6.5に入っているが高目の値である。この範囲



◆【露光前】染料：クチナシ，発色補助剤：なし
■【露光後】染料：クチナシ，発色補助剤：なし

クチナシ 50%owf

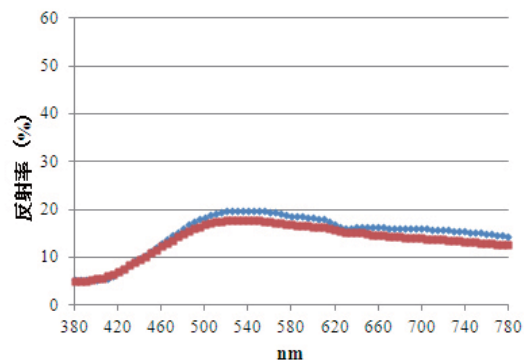
図6 発色補助剤を用いないクチナシ染色ウールにおける露光前後の反射率変化



◆【露光前】染料：クチナシ，発色補助剤：Fe
■【露光後】染料：クチナシ，発色補助剤：Fe

Fe : Fe(COO)₂ 300mM, クチナシ 50%owf

図7 従来の鉄を発色補助剤に用いた時のクチナシ染色ウールにおける露光前後の反射率変化

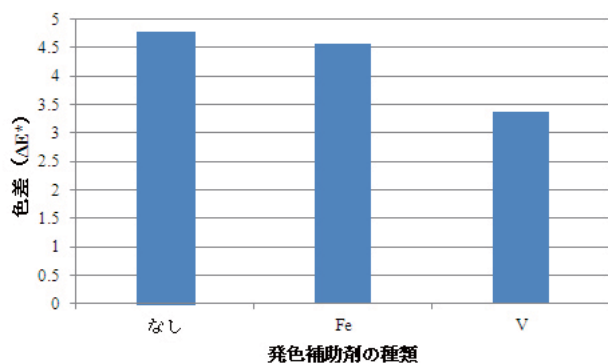


◆【露光前】染料：クチナシ，発色補助剤：V
■【露光後】染料：クチナシ，発色補助剤：V

V : VOSO₄ 300mM, クチナシ 50%owf

図8 バナジウムを発色補助剤に用いた時のクチナシ染色ウールにおける露光前後の反射率変化

は印象レベルでは同じ色として扱える範囲ではあるが、塗料業界やプラスチック業界では色違いでクレームになることがあるレベルと言われている³⁾。一方で、新しい発色補助剤である硫酸バナジルを用いた時の ΔE^* 値は3.3であった。A級許容差と呼ばれる ΔE^* 値の範囲1.6~3.2に近い値ではあるがB級許容差の範囲という結果であった。A級許容差は色の離間比較ではほとんど気づかれない色差レベルで一般的には同じ色だと思われているレベルと言われている³⁾。硫酸バナジルを緑色系植物染料クチナシ染色において、新しい発色補助剤として用いた場合、従来法よりも耐光性において若干の向上が見られるが、今後はさらに耐光性を高める処理方法の検討や後加工について検討したい。



Fe : $\text{Fe}(\text{COO})_2$ 300mM, V : VOSO_4 300mM

図9 発色補助剤の種類の違いが露光前後のウール色差へ及ぼす影響

4. 結言

バナジウムでウールを緑色染色する研究を行った。天然染料において単独で濃い緑色染色をするための従来方法は鉄を用いるが、バナジウムを鉄の代替発色補助剤として用いると鉄よりもさらに濃い緑色染色が可能であった。バナジウムを利用して濃緑色に染めたウールは従来法と比較して若干耐光性が高まった。

参考文献

- 1) 山本勝博：身近な植物のクロロフィルによる緑色染め，化学と教育，Vol.44 (3) ， p.188-190 (1996)
- 2) 古濱裕樹：CIELAB 色空間から考察した天然染料の色彩的特徴，繊維製品消費科学，Vol.54 No.12, p.49-56 (2013)
- 3) 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)」
<http://www.nippondenshoku.co.jp/web/japanese/colorstory/08_allowance_by_color.htm> (2014/1/6アクセス)