

## 3d 遷移金属錯体の混合媒染効果に関する研究 (第2報)

上垣 良信・宮川 理恵・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 or persimmon tannin as natural dyeing (2nd Report)

Yoshinobu UEGAKI, Rie MIYAGAWA and Tatsuya HASEGAWA\*

#### 要 約

植物染料における染色課題であった濃色・高耐光性の染色はバナジウム単独媒染により解決してきた。これらの性能を維持しながらさらなる低コスト化を狙い、従来の硫酸第一鉄先媒染や硫酸チタン媒染に硫酸バナジルを混合して媒染する方法を検討した。鉄の混合においては先媒染が有効であった。一方で、チタンの混合においては先媒染では白色となり、その後ポリフェノールを染材として染色しても濃黒色は得られなかった。チタンとの混合は後媒染が有効であった。リネン素材におけるバナジウムとチタンの混合後媒法は柿渋タンニン染色により濃色で高い耐光性を得ることができた。

#### 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ルを発色補助剤(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<sup>1,7)</sup>、商品開発を行ってきた。

本研究は、さらなる低コスト化を実現するため、3d 遷移金属であるバナジウムと鉄またはチタン(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 先媒染方法

硫酸バナジル(V)及び硫酸第一鉄(Fe)をそれぞれ(100, 0), (80, 20), (50, 50), (20, 80), (0, 100) × 10<sup>-3</sup> mol/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)。また、V と硫酸チタン(Ti)で同様に操作した。

##### 2-2 染色方法

染色もMINI COLOURを用いた(浴比 1:20, 100 °C, 1 時間)。先媒染したウールの染色はタンニンの構成成分である没食子酸(関東化学)を染料に用いて濃度 50 % owf で染色した。後媒染用のリネンはカチオン化処理剤

(KLC-1, 田中直染料店)でカチオン化(10 g/L, 浴比 1:20, 80 °C, 30 分)した。その後、流水ですすぎ、80 % 酢酸液で 5 分中和した後、再び流水ですすいだ。カチオン化したリネンの染色は、酢酸 80 % を 5g/L で添加した染料化柿渋液(D-2, 田中直染料店)を濃度 1, 5, 10, 50, 100 % owf で染色(浴比 1:20, 80 °C, 30 分)した。染色後、流水ですすぎ、2 g/L マルセル石鹼液でソーピング(70 °C, 10 分)した。ソーピング後、流水ですすいだ。

##### 2-3 後媒染方法

V 及び Fe 及び Ti をそれぞれ 1 % 溶液に調整した。柿渋タンニンで染色したリネン(60 s/l, 10 g)を V 1 %, Ti 1 % 並びにこれらの混合液, V 1 %, Fe 1 % の混合液で後媒染(40 °C, 30 分)した。後媒染後、流水ですすぎ、2 g/L マルセル石鹼液でソーピング(70 °C, 10 分)した。ソーピング後、流水ですすいだ。

##### 2-4 耐光堅ろう度試験

染色後の耐光堅ろう度試験は、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)

##### 2-5 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。

\* 山梨県富士山科学研究所

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 色彩評価

表 1 に混合先媒染後の色彩評価結果を示す. Fe への V 混合では V 添加量が増すと, 緑色味が高くなる傾向にあった. 一方で Ti への V の混合では Ti 自身の白い色合いの影響が強く, 媒染後においてどの配合でも白っぽく着色された.

表 1 混合先媒染ウールの L\*a\*b\*値と疑似色

V ( $\times 10^3$ mol/L)	Fe ( $\times 10^3$ mol/L)	Ti ( $\times 10^3$ mol/L)	L*	a*	b*	疑似色
0	0	0	80.17	-1.11	9.94	
0	0	100	85.78	0.34	13.03	
20	0	80	86.42	1.21	13.51	
50	0	50	81.90	1.44	13.99	
80	0	20	70.01	1.24	17.16	
100	0	0	37.93	-7.33	5.62	
0	100	0	58.15	19.27	37.26	
20	80	0	45.75	0.90	13.92	
50	50	0	37.89	-7.68	4.82	
80	20	0	34.88	-5.91	2.61	
100	0	0	36.74	-6.90	3.16	

表 2 に, ウールの混合媒染後, ポリフェノール構成成分である没食子酸染色後の色彩評価結果を示す. 基準となる黒色は V 100  $\times 10^3$  mol/L で先媒染したときの黒色度であり, L\*値は 14.06 または 14.45 である. Fe を 20, 50, 80  $\times 10^3$  mol/L で混合したとき, それぞれ L\*値は 15.36, 16.88, 15.78 と Fe 媒染単独の L\*値 23.40 と比較して低い値となり, V 媒染単独に近い濃黒色が得られており, 混合媒染による媒染剤の低コスト化が可能であることがわかる. しかしながら, Ti の V 媒染への混合は L\*値が 22.64~38.63 と高い. また, どの配合もクロマテイクネス指数 a\*b\*が 0 近傍ではないため, 有彩色であることがわかる. このことから, Ti の V へのウール混合先媒染は V 単独媒染級の黒さを保つという観点からは有効ではないと考えられた. 表 3 にポリフェノール成分である柿渋タンニンで染色し, 混合後媒染したリネン素材の色彩評価結果を示す. 柿渋タンニン濃度が 1 %owf では L\*値がすべて 50 以上で濃色は得られない. 柿渋タンニン濃度 10 %owf では Ti 単独後媒染の L\*値 24.65, Ti への V の混合媒染 L\*値は 23.52 であり, 混合することで濃色が得られている. V と Fe の混合後媒染では L\*値 25 を得るには柿渋タンニン濃度が 100 %owf も必要であった.

#### 3-2 耐光堅ろう度評価

表 4 にリネンの柿渋タンニン染色における混合後媒染後における耐光堅ろう度試験の結果を示す. 淡色に染まったリネンはどれも耐光性は低く堅ろう度 3 未満であった. 一方で濃色に染まったリネンはほとんどが耐光堅ろう度 4 級以上が得られ, 柿渋タンニン濃度が 5 %owf の染

色のリネンも耐光堅ろう度 3-4 級が得られた. これらの高い耐光性はエピカテキン, カテキンガレート, エピガロカテキン, ガロカテキンガレート等のカテキン類を含む柿渋タンニンと V, Ti, Fe が錯体を作り, レーキ (不溶性錯塩) を生成するためと推察される.

表 2 混合先媒染ウールの 50 %owf 没食子酸染色後における L\*a\*b\*値と疑似色

V ( $\times 10^3$ mol/L)	Fe ( $\times 10^3$ mol/L)	Ti ( $\times 10^3$ mol/L)	L*	a*	b*	疑似色
0	0	0	54.60	0.91	13.74	
0	0	100	26.40	1.73	7.91	
20	0	80	38.63	6.96	23.66	
50	0	50	38.43	2.66	20.03	
80	0	20	22.64	-1.00	5.54	
100	0	0	14.45	-0.16	-0.48	
0	100	0	23.40	1.68	3.06	
20	80	0	15.78	0.14	-0.25	
50	50	0	16.88	-0.30	-0.71	
80	20	0	15.36	0.17	-0.35	
100	0	0	14.06	-0.30	-0.57	

表 3 リネンの柿渋タンニン染色における混合後媒染後における L\*a\*b\*値と疑似色

柿渋タンニン濃度(%owf)	Ti (%)	V (%)	Fe (%)	L*	a*	b*	疑似色
1	1	0	0	51.92	6.14	17.09	
1	1	1	0	65.15	5.76	19.93	
1	0	1	0	61.00	6.10	17.21	
5	1	0	0	32.36	5.75	13.16	
5	1	1	0	31.95	7.37	15.20	
5	0	1	0	35.20	7.56	14.94	
10	1	0	0	24.65	7.39	12.62	
10	1	1	0	23.52	6.65	10.45	
10	0	1	0	27.19	7.53	13.07	
10	0	1	1	57.63	2.88	14.65	
50	0	1	1	31.36	5.75	13.16	
100	0	1	1	25.00	6.08	11.53	

表 4 リネンの柿渋タンニン染色における混合後媒染後における耐光性

柿渋タンニン濃度(%owf)	Ti (%)	V (%)	Fe (%)	疑似色	耐光堅ろう度(級)
1	1	0	0		<3
1	1	1	0		<3
1	0	1	0		<3
5	1	0	0		3-4
5	1	1	0		3-4
5	0	1	0		≥4
10	1	0	0		≥4
10	1	1	0		≥4
10	0	1	0		≥4
10	0	1	1		<3
50	0	1	1		≥4
100	0	1	1		≥4

### 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 先媒染により解決してきた<sup>1-7)</sup>. さらに従来の 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たものの, 等モル濃度の混合は 3-4 級以上の耐光性を有していた. 等モル濃度の混合媒染後における Fe 付着量が多いシルク素材は, 最も混合媒染に適していると考えられた (第 1 報<sup>8)</sup>). Ti の V へのウール混合先媒染は V 単独媒染級の黒さを保つという

観点からは有効ではないと考えられた。Ti の V への混合媒染は、リネン素材の柿渋タンニン染色後へ後媒染する方法が有効であることが明らかとなった。

## 5. 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，加藤初弘准教授，久本 雅嗣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，P.48 (2012) .
- 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，P.29 (2013) .
- 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，**Vol.69**, No.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，P.48 (2014)
- 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，P.53 (2015)
- 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，日本繊維製品消費科学会誌，**Vol. 55**, No.4 (2014)
- 7) 上垣良信，他：バナジウムを利用した緑色染色，日本繊維製品消費科学会誌，**Vol.56**, No5 (2015)
- 8) 上垣良信，他：3d 遷移金属錯体の混合媒染効果に関する研究（第 1 報），平成 27 年度山梨県富士工業技術センター 業務・研究報告，P.42 (2016) .