

バナジウム媒染による繊維の濃黒色化に関する研究（第1報）

上垣良信・渡辺 誠・尾形正岐・外川雅子*・長谷川達也*

Dyeing of Fibers for Deep Black with Vanadium Mordanting (1st Report)

Yoshinobu UEGAKI, Makoto WATANABE, Masaki OGATA, Masako TOGAWA* and Tatsuya HASEGAWA*

要 約

植物染料による染色の多くは媒染技術が必要である。我々は鉄や銅と同じ遷移元素であるバナジウムに着目し、バナジウムの媒染剤としての利用を検討した。バナジウム化合物として4価のバナジウム化合物である硫酸バナジルと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を、植物染料としてタンニンを多く含む五倍子とあせんを選んだ。さらにこれらの染料に含まれるそれぞれのタンニン構成成分である没食子酸とカテキンにおける染色についても検討した。ウール、シルク、アセテート、レーヨン素材を、2種類のバナジウム化合物でそれぞれ媒染した後に各種植物染料で染色を行った。その結果、植物染料では染色が困難な濃黒色に発色する組み合わせが得られた。特に黒色度と染色コストの面から、ウールを硫酸バナジルで媒染した後に、没食子酸で染色する組み合わせが最も有効であることが示された。この濃黒色は、従来のどの金属媒染による植物染料での染色よりも無彩色で、かつJISの耐光堅ろう度が4級よりも高かった。これらの結果からバナジウムを媒染剤に用いることにより、植物染料での課題であった濃黒色性および耐光性を同時に解決する可能性が示された。

1. 緒 言

昨今、化学染料ではなく、自然界由来の植物染料に対する関心が高まっている。植物染料を用いた染色は一般に草木染めとも呼ばれ、染料として五倍子・あせん・ログウッド¹⁾などがある。これらの植物染料は繊維に染着しにくいものが多く、その対策として鉄、銅、アルミニウム、クロム等の金属を微量に含む溶液に繊維を浸し、染色の固着性能や、繊維の発色性を向上させる媒染法が行われる。しかしながら媒染を行っても、高い耐光堅ろう度は望めなく、得られる発色は淡色系の色が多い。

黒色に染色するためにはクロム、鉄、銅による媒染とログウッド染色の組み合わせが知られている。特にクロムを媒染剤として用いた場合に濃い黒色を発色させるが、毒性の問題からクロムは使われなくなった²⁾。そのため、鉄や銅による媒染とログウッド染色の組み合わせが用いられているが³⁾、得られる黒色は濃さや耐光堅ろう度から十分なものとは言えない。

そこで、我々は新しい媒染剤としてクロム、鉄、銅と同じ遷移元素であるバナジウムに着目した。バナジウムは2価から5価までの形態をとり⁴⁾、価数に応じて様々な色彩になるため顔料分野で広く利用されている。バナジウムを含むターコイズブルーは青色セラミック顔料として使用されており、鉱石でもバナジウムが発色要因となるものも多い。また、バナジウムはタンニンと反応して不溶性の塩を生成することが知られている。そこで、本研究では、バナジウム媒染した繊維を、タンニンを多く含む五倍子、

あせんで染色し、その色相・色彩や耐光堅ろう度について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 バナジウム化合物・植物染料・繊維素材のスクリーニング

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、図1）を1 g/L（無水和物として6 mM）に調製し、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、図2）を0.7 g/L（6 mM）に調製し、媒染剤溶液とした。多織交織布（JIS染色堅ろう度試験用添付白布）約0.8 gを先に調製した媒染剤溶液で媒染（25℃、1時間）を行った。媒染後、植物染料の五倍子（藍熊染料株、図3）、没食子酸（関東化学株、図4）、植物染料あせん（株誠和、図5）およびカテキン（関東化学株、図6）を染料とし、それぞれMINI COLOUR（株テクサム技研）を用いて染色した（10 g/L、100℃、1時間）。得られたウール、シルク、アセテート、レーヨンの色相や色彩について分光測色計（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*表色系およびtotal K/S値で評価した。total K/S値は400 nmから700 nm間で20 nm刻みの各反射率Rにおける次式Kubelka-Munkの関数Fの総和とし、色の濃さの指標とした。

$$F=(1-R)^2/2R \quad (Rは100\%を1とする)$$

2-2 硫酸バナジルと他金属媒染剤との比較

*山梨県環境科学研究所

ウール (JIS 試験布) を 1 g/L に調製した硫酸バナジル, 硫酸第一鉄, 酢酸銅でそれぞれ媒染 (25°C, 1 時間) を行った. 次にこれらの試験布についてログウッド (株誠和, 3 % o.w.f), 五倍子, タンニン酸 (関東化学株) 及び没食子酸でそれぞれ染色を行った (10 g/L, 100 °C, 1 時間). これらの試験布について, 実験方法 2-1 と同様の方法で色相・色彩を評価した. また, 耐光堅ろう度についての試験は JIS L 0843 (A 法, 第 3 露光法) に準拠して行った. 変退色の判定は JIS L 0801 (10. の a) 視感法で行い, 分光測色計の値から算出した色差 ($\Delta E^*(ab)$) も検討した.

2-3 バナジウム媒染による濃黒色繊維製品の試作

ウール糸 (32 番手/2 本) を硫酸バナジルで媒染し, 没食子酸を用いて染色した. これらの糸を経糸や緯糸に用いてストールを試作した. 組織は 2/2 綾, 経緯の密度はそれぞれ 30 本/インチ, サイズは幅 1 m, 長さ 2 m とした.

2-4 試作品の従来製品との比較

試作したバナジウム媒染による濃黒色繊維製品 (ストール) の黒色度について, 従来製品等と比較した. 比較対象は植物染料によるものと化学染料によるものとした. 従来の植物染料ログウッドによる染色物として 2 つ選択した. 1 つは硫酸第一鉄 (1 g/L) での媒染によるウールで, もう 1 つは, 三度黒と呼ばれる高濃度のクロム (クロム明礬 60 g/L, 重クロム酸カリウム 4 g/L×2 回) での媒染によるシルク糸⁵⁾である. また, 化学染料により黒色染色された製品としては, 本県ブランド化事業で展開された黒色を基調とする「A UN TONNBO あうんとんぼ」シリーズのストール, ブックカバー, 風呂敷, ネクタイを選択した. 評価は各黒色度について total K/S 値で比較した.

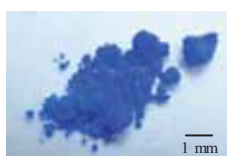


図 1 硫酸バナジル



図 2 メタバナジン酸アンモニウム



図 3 植物染料 五倍子

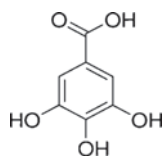


図 4 没食子酸の構造



図 5 植物染料 あせん

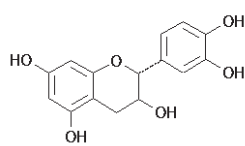


図 6 カテキンの構造

3. 結果および考察

3-1 バナジウム化合物・植物染料・繊維素材のスクリーニング

繊維の媒染に使用できる可能性のある一般的なバナジウム化合物には, 4 価の硫酸バナジル (図 1) と 5 価のメタバナジン酸アンモニウム (図 2) がある. これらはどちらも水溶性のため, その有効性が示されれば, 従来の硫酸第一鉄, 酢酸銅を用いた媒染と同じ作業が可能である. まず, 繊維の濃色染めにどちらのバナジウム化合物が有効であるか検討を行った.

表 1 バナジウム - タンニン系染色による素材別色濃度

Pre-mordant material	Dyestuff	Fabrics	Total K/S
Vanadyl sulfate V(+4)	Gobaishi	Wool	222
		Silk	298
		Acetate	3
		Rayon	3
Vanadyl sulfate V(+4)	Gallic acid	Wool	344
		Silk	124
		Acetate	4
		Rayon	5
Vanadyl sulfate V(+4)	Asen	Wool	226
		Silk	154
		Acetate	17
		Rayon	18
Vanadyl sulfate V(+4)	Catechin	Wool	345
		Silk	286
		Acetate	8
		Rayon	10
Ammonium metavanadate V(+5)	Gobaishi	Wool	131
		Silk	27
		Acetate	3
		Rayon	3
Ammonium metavanadate V(+5)	Gallic acid	Wool	195
		Silk	68
		Acetate	3
		Rayon	4
Ammonium metavanadate V(+5)	Asen	Wool	144
		Silk	97
		Acetate	9
		Rayon	13
Ammonium metavanadate V(+5)	Catechin	Wool	379
		Silk	277
		Acetate	14
		Rayon	8

植物系染料はタンニンを多く含む五倍子とあせんを選択した。タンニンは金属イオンと結合して難溶性の塩を形成する特徴がある。五倍子に含まれるタンニンは加水分解型のタンニンでガロタンニンと呼ばれており、没食子酸がその構成成分となっている。一方、あせんは縮合型のタンニンで、フラバノール骨格の化合物が縮合しており、代表的なフラバノール化合物としてカテキンが挙げられる。そこで、硫酸バナジルあるいはメタバナジン酸アンモニウムで媒染して、タンニンを多く含む植物染料とそれぞれの主成分を用いて染色を行った。これらの結果を表1に示す。total K/S値は各繊維の染色後における色の濃さを表す。この数値が高いほど各反射率が低く色が濃いことを示し、300より高いと一般的に黒色である。ウール、シルク、アセテート、レーヨン素材のうちtotal K/S値が300より高くなった組み合わせが3つあった。それらは、ウールを硫酸バナジルで媒染し、没食子酸で染色を行った場合と、ウールを硫酸バナジルあるいはメタバナジン酸アンモニウムで媒染し、カテキンで染色を行った場合であった。しかし、あせんの主成分であるカテキンは非常に高価であり、繊維の染色で用いるには実用性が低いことから、没食子酸が染料として有効であることがわかった。また、媒染効果として硫酸バナジルとメタバナジン酸アンモニウムについて比較すると、ウールの没食子酸での染色は、硫酸バナジルによる媒染の方が濃色に染まっている。このことから我々は以後、染色する素材としてウールを用い、硫酸バナジル-没食子酸(五倍子由来)系の染色方法に着目した。

3-2 硫酸バナジルと他金属媒染剤との比較

硫酸バナジルでの媒染による濃黒色染めについて、より詳細に色相・彩度・明るさの項目で検討を行った。従来植物染料による濃黒色染めではクロムが用いられてきたが、環境への影響から使用されなくなってきており²⁾、その代わりに鉄や銅が使用されている³⁾。しかし、鉄は使用量が多いと染色後の繊維に錆臭が生じる欠点があり、銅は水質汚濁防止法等で各自自治体が排出基準を設けることが多い金属である。このことから植物染料での濃黒色染めで新たな媒染剤が必要であることが伺える。濃黒色とは色を数値化した時、色味を持たず(すなわち無彩色で)明るさが低いと言い換えることができる。そこで、どの金属による媒染と染料による組み合わせが最も濃い黒色になるか検討を行うため、硫酸バナジル、硫酸第一鉄、酢酸銅で媒染したウールをそれぞれログウッド、五倍子、タンニン酸、没食子酸で染色した。ログウッドは鉄や銅による媒染で黒色染色ができる従来方法の最も一般的な染料である。タンニン酸は鉄を用いた媒染でシルクやウールの黒色染色に用いられており⁶⁾⁷⁾、没食子酸と同様に五倍子から精製される。また、没食子酸はタンニン酸の構成成分である。これらでウールを染色した後、L*a*b*表色系のa*b*値とL*値で検討を行った。図7に媒染剤(3種)と染料(4種)の各種組み合わせでウールを染色した場合の色度図を示す。

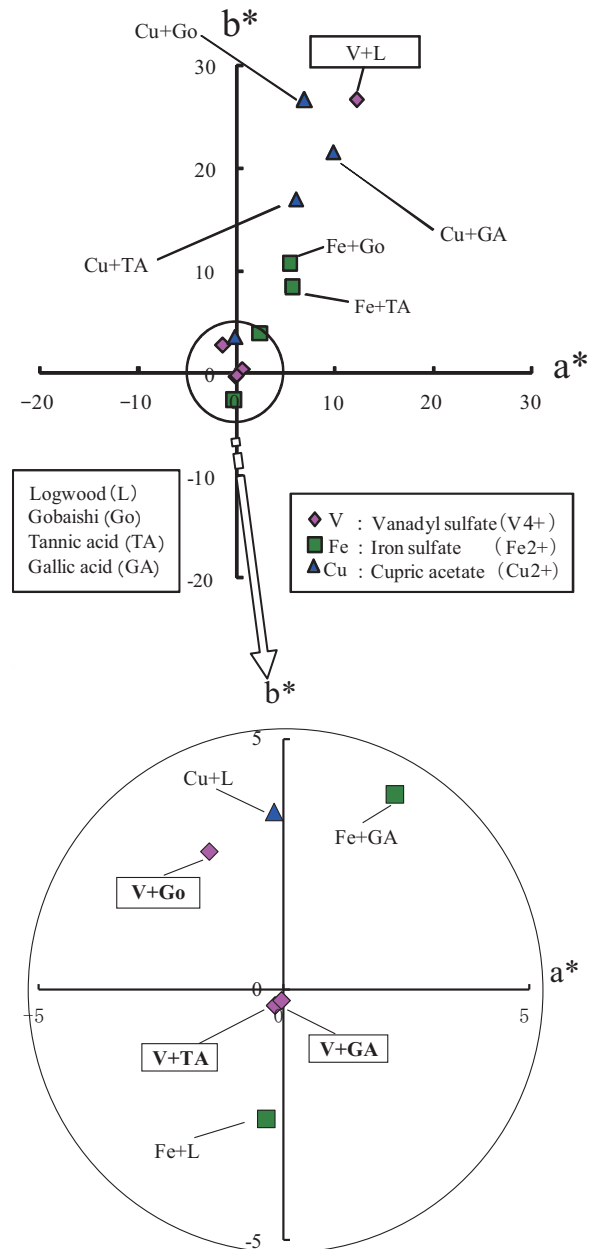


図7 硫酸バナジルと他金属媒染剤との色相・色彩の比較

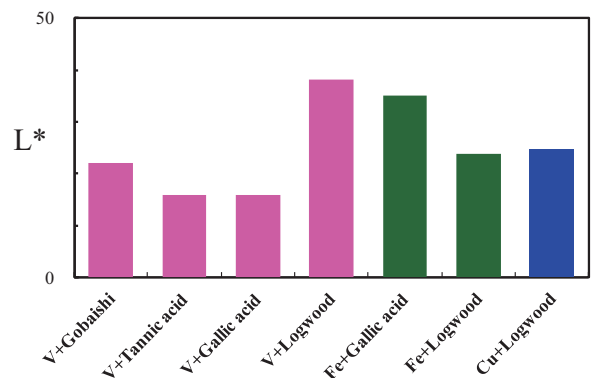


図8 硫酸バナジルと他金属媒染剤との明るさの比較

V : Vanadyl sulfate, Fe : Iron sulfate, Cu : Cupric acetate


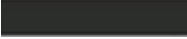





第1象限 (a^* 値および b^* 値がプラス) にプロット点が集まっていることからほとんどの組み合わせが赤味と黄色味を持つ茶系の色に染まったことがわかる。植物染料を用いた場合、茶系に染まる組み合わせは数多くあり、これらの組み合わせは希少な色ではなかった。一方、図7の円で囲んだように a^* 値と b^* 値が共に原点に近い組み合わせがいくつか認められた。この原点付近の拡大した図を見ると、硫酸バナジルで媒染した組み合わせが原点の近傍にプロットされ、無彩色に近いことが明らかとなった。これらの明るさ L^* 値について図8に、疑似色について表2に示す。 L^* 値は0に近いと濃黒色に、100に近いと純白色に染まっていることを示す。図8に示す L^* 値と図7の結果を併せて考えると、硫酸第一鉄および酢酸銅による媒染でログウッド染色をした場合、それぞれ青 ($-b^*$ 方向) および黄 ($+b^*$ 方向) 系統の色を帯びた淡い黒色 (L^* 値が約25) になったことがわかる。硫酸第一鉄および酢酸銅での媒染に比べ、硫酸バナジルでの媒染は五倍子由来のタンニン酸および没食子酸染色によりウールをより濃黒色に染色することができている。一方で、硫酸バナジルでの媒染と五倍子染色の組み合わせは L^* 値が25より若干低く、 $(a^*, b^*) = (-1.53, +2.76)$ であることから濃い緑色に染まることがわかった。植物染料で濃い緑色も出すことは困難であるため^{8) 9)}、硫酸バナジルでの媒染を緑系統の染色に利用する価値もあると考えられ、これは今後の検討課題とした。硫酸バナジルでの媒染は、ログウッド染色に対しては第1象限で $+a^*$ 値も $+b^*$ 値も高く(茶系色)、さらに L^* 値が高い(白度が高い) ことから濃黒色染めへの有効性は認められなかった。

表3に硫酸バナジルと他金属媒染剤との耐光性を比較した結果についてまとめた。濃黒色となった硫酸バナジルでの媒染と五倍子由来のタンニン酸・没食子酸染色を用いたウールは、JISの耐光堅ろう度が4級より高く、光照射前後における試験布の色差 $\Delta E^*(ab)$ 値も0.10~0.25の範囲にあり、植物染料成分で染めたにもかかわらず高い耐光性が認められた。 $\Delta E^*(ab)$ 値0.00~0.20は色の許容差において評価不能領域と呼ばれ、特別に調整された測色計でも誤差の範囲にあり、人が識別不能とされているレベルと言われている。JIS L 0843 (A法, 第3露光法) は約1週間分の太陽光を当てた時の変退色を評価するものであるが、1年等の長期間における耐光性は未知であり今後の検討課題である。また、製品の種類により洗濯耐久性等の各種消費性能試験をクリアしなければならぬと考えられる。

3-3 バナジウム媒染による濃黒色繊維製品の試作

図9に硫酸バナジルで媒染して没食子酸染色した濃黒色ウール糸を示し、このウール糸を経(たて)糸および緯(よこ)糸に用いて試作したストールを図10に示す。

表2 硫酸バナジルと他金属媒染剤との疑似色の比較

Pre-mordant material	Dyestuff	Approximate color
V	Gobaishi	
V	Tannic acid	
V	Gallic acid	
Fe	Gallic acid	
Fe	Logwood	
Cu	Logwood	
V	Logwood	

V : Vanadyl sulfate, Fe : Iron sulfate, Cu : Cupric acetate

表3 硫酸バナジルの他金属媒染剤との耐光性の比較

Pre-mordant material	Dyestuff	$\Delta E^*(ab)$	Class (JIS L 0843)
V	Gobaishi	0.62	4
V	Tannic acid	0.16	>4
V	Gallic acid	0.23	>4
Fe	Gallic acid	0.65	4
Fe	Logwood	1.20	3-4
Cu	Logwood	1.04	3-4
V	Logwood	1.82	<3

V : Vanadyl sulfate, Fe : Iron sulfate, Cu : Cupric acetate



図9 バナジウム媒染-没食子酸染色の黒糸(ウール)



図10 バナジウム媒染-没食子酸染色の黒色ストール

表4 試作品の従来製品との比較

	L*	a*	b*	Total K/S	Color fastness to xenon arc lamp light	Dyestuff
Unprocessed wool fabric	87.77	-0.48	7.24	1		
V+Gallic acid(Wool 100%, Test sample)	17.85	-0.60	0.64	309	High	
Cr+Logwood (Silk 100%, Sandokuro)	22.12	-0.28	0.45	195	Low	Vegetable dye
Fe+Logwood(Wool 100%)	23.75	-0.28	-2.52	180		
Stole (Silk 100%, A UN TONNBO)	15.97	0.76	-0.48	322		
Book jacket (Cotton 100%, A UN TONNBO)	17.47	0.53	-0.48	298	High	Chemical dye
Furoshiki (Polyester 100%, A UN TONNBO)	16.88	0.35	-1.04	305		
Necktie (Silk 100%, A UN TONNBO)	18.18	0.18	-0.86	275		

V : Vanadyl sulfate (1 g/L) , Cr : Chromium potassium sulfate (60 g/L) and Potassium dichromate (4 g/L twice) , Fe : Iron sulfate (1 g/L)

3-4 試作品の従来製品との比較

表4に硫酸バナジウムでの媒染-没食子酸染色による試作品と植物染料や化学染料での従来黒色系製品と比較した結果を示す。化学染料の従来品としては、県の施策によりブランド化事業を推進してきた黒色系ブランド「A UN TONNBO あうんとんぼ」が当産地にあり、ストールやネクタイを中心に黒色系製品を展開している。これらは発色団を意図して合成された化学染料で染色されているため媒染を必要としない。また、化学染料による従来製品は耐光性も高く total K/S 値も平均で 300 という高いものとなっている。我々の試作品は total K/S 値が 309 で、化学染料に匹敵する濃さであった。また、試作品は a*値も b*値も 0 に近いことから無彩色で深みのある濃黒色であることも示している。一方試作品を、試作品と同じく媒染が必要な植物染料による染色物と比較すると、試作品の黒色度はかなり高いことがわかる。三度黒は高濃度のクロム（クロム明礬 60 g/L, 重クロム酸カリウム 4 g/L×2 回）とログウッド染色を組み合わせた黒色染色の方法である⁵⁾。これは植物染料による染色で濃黒色を出せる伝統的技法の染色方法である^{10) 11)}がクロムの毒性が懸念されて現在は用いられないことがない。表は、三度黒も鉄とログウッドによる染色も total K/S 値は 200 に届かず、試作品および化学染料による濃さに達していないことを示している。また、A UN TONNBO 製品の化学染料による染色は a*がプラス b*がマイナスの値で赤色と青色を持った黒色であることがわかる。一方で植物染料による染色は a*がマイナスで緑色を持った黒色であることがわかる。

4. 結言

植物染料による染色の多くは媒染技術が必要である。我々は鉄や銅と同じ遷移元素であるバナジウムに着目し、バナジウムの媒染剤としての利用を検討した。その結果、ウールを硫酸バナジウム

で媒染した後、五倍子由来の没食子酸で染色することで植物染料では非常にまれな濃黒色が発色した。この濃黒色は、従来のどの金属媒染による植物染料での染色より無彩色で、かつ JIS の耐光堅ろう度が 4 級よりも高かった。これらの結果からバナジウムを媒染剤に用いることにより、植物染料での課題であった濃黒色および耐光性を同時に解決する可能性が示された。

5. 謝辞

試作品のストール作製にご協力いただきました(有)東邦シルクおよびA UN TONNBOの測色用サンプルを提供いただきましたストールの武藤様、ブックカバーの(有)光織物、風呂敷の(有)田辺織物、ネクタイの山崎織物様ご厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1)坂田佳子：繊維学会誌，64，No.9，P.229 (2008)
- 2)福澤佳計：繊維消誌，38，No.10，P.567 (1997)
- 3)涌井麻衣子，山崎和樹，齊藤昌子：文化財保存修復学会誌，46，P.48 (2002)
- 4)菊池真一，吉永忠司，本多健一：生産研究，15，No.12，P.465 (1963)
- 5)吉岡常雄：天然染料の研究 理論と実際染色法，光村古書院，P.103 (1974)
- 6)清水滉，茂木達宏，大川健介：日本蚕糸学会誌，57，No.3，P.223 (1988)
- 7)S.M.Burkinshaw，N.Kumar：Dyes and Pigments，80，P.53 (2009)
- 8)卜部澄子，松山しのぶ：東京家政大学研究紀要，34，P.91 (1994)
- 9)山本勝博：化学と教育，44，P.188 (1996)
- 10)木村光雄：染色工業，37，P.244 (1989)
- 11)木村光雄：日本蚕糸学会誌，59，No.2，P.92 (1990)