

藍植物による赤紫染めの実用化に向けた開発

向吉郁朗*, 西 和枝**, 新村孝善**

Development for Practical Use of Purple Dye with Indigo Plants

Ikuro MUKOYOSHI, Kazue NISHI and Takayoshi SHINMURA

著者らは、リュウキュウアイ生葉を原料にインジルピンを主成分とする赤紫色素（以後、赤紫色素）を生成し、染色する新規な方法を考案^{1~3)}したが、建染めで絹を染色すると洗濯に対する染色堅ろう度が低いなど実用化における課題があったため、染色堅ろう度向上を図った。

建染め方法や媒染などの後処理方法について検討したが、染色堅ろう度の向上に有効な方法を見いだすに至らなかった。一方、煮染めによる染色では淡紫色に染色でき、堅ろう度は良好であった。

Keyword : リュウキュウアイ, 生葉, インジルピン, 赤紫, 染色

1. 緒 言

先の研究で、リュウキュウアイ生葉を原料にインジルピンを主成分とする赤紫色素の生成・抽出方法^{1~3)}を見だし、建染めで絹に染色したところ、洗濯に対する染色堅ろう度が変退色2級であり、実用化に際して問題があることがわかっている。

しかし、文献⁴⁾によると、リュウキュウアイ生葉を煮出して抽出した液で絹を煮染めし、灰汁で媒染した淡紫染めの洗濯に対する染色堅ろう度は変退色4-5級と記載されている。このことから何らかの方法で洗濯に対する染色堅ろう度向上が出来るのではないかと考えられるため、この赤紫色素による染色において、染色方法や媒染など後処理による染色堅ろう度の向上を検討した。

2. 実験方法

2. 1 実験材料

リュウキュウアイ生葉は、県内の農家で栽培しているキツネノマゴ科のリュウキュウアイ (*Stobilanthes cusia* O. Kuntze) を使用した。

染色用絹布は、染色堅ろう度試験用添付白布 (JIS L 0803 : 2005) の絹2-2号を120mm×120mm (約0.9g) に裁断したものを使用した。

染色用絹糸は、大島紬用緯糸を使用した。

試薬として、イサチン (2,3-インドリンジオン), 水酸化ナトリウム (NaOH), 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃), 硫酸第一鉄, 塩化すず (II) 二水和物, ジメチルスルホキシドは、和光純薬工業(株)の特級を使用した。また、ハイドロソルフアイトナトリウム (亜二チオン酸ナトリウム : Na₂S₂O₄)

は、和光純薬工業(株)の化学用を使用した。

酢酸銅 (II) 一水和物は、ナカライテスク(株)の特級を使用した。酢酸アルミニウム (可溶性) は、ナカライテスク(株)製を使用した。

アミラジンD (特殊非イオン界面活性剤) は、第一工業製薬(株)製を使用した。

シマソーレFA (絹フィブロイン粉末), ミキソーレP (アミノ酸系界面活性剤) は、三木染料店から購入したものを使用した。

シャインガードF-70, シルクフィックス3Aは、センカ(株)製を使用した。

ハイブレンNFは、(株)田中直染料店から購入したものを使用した。

ポリオキシエチレンアルキルエーテルは、花王(株)のエマルゲン109Pを使用した。

2. 2 赤紫色素の調製

赤紫色素は、リュウキュウアイ生葉とイサチンから以下の方法で調製した。

イサチン3gを溶かした沸騰水10Lに1~3日冷凍したリュウキュウアイ生葉1kgを凍ったまま投入し、加熱した。沸騰状態で30分保持し、室温まで冷却した後ザルで漉し、葉を取り除き、色素を沈殿、ろ過、乾燥、粉碎し赤紫色素の粉末を得た。

2. 3 建染め試験

アルカリ剤 (NaOHまたはNa₂CO₃), 還元剤Na₂S₂O₄の量, 界面活性剤添加量, 染色時間, 染色温度について検討し、濃く染まる条件を調べた。

表1~4に、各染色条件を示す。

所定の濃度に調製した染色液200mLに、絹布を浸漬し所定の温度、時間で染色し、軽く搾り、空気酸化10分、水洗

*化学・環境部

**化学・環境部 (現 素材開発部)

表1 Run1 (NaOH濃度について)

| Run No. | NaOH濃度 (g/L) | 染色時間 (分) | 染色温度 |
|---------|--------------|----------|------|
| Run1-1 | 0.5 | 5 | 室温 |
| Run1-2 | 1.0 | 5 | 室温 |
| Run1-3 | 1.5 | 5 | 室温 |
| Run1-4 | 2.0 | 5 | 室温 |
| Run1-5 | 2.5 | 5 | 室温 |
| Run1-6 | 0.5 | 15 | 室温 |
| Run1-7 | 1.0 | 15 | 室温 |
| Run1-8 | 1.5 | 15 | 室温 |
| Run1-9 | 2.0 | 15 | 室温 |
| Run1-10 | 2.5 | 15 | 室温 |
| Run1-11 | 0.5 | 30 | 室温 |
| Run1-12 | 1.0 | 30 | 室温 |
| Run1-13 | 1.5 | 30 | 室温 |
| Run1-14 | 2.0 | 30 | 室温 |
| Run1-15 | 2.5 | 30 | 室温 |
| Run1-16 | 0.5 | 30 | 50℃ |
| Run1-17 | 1.0 | 30 | 50℃ |
| Run1-18 | 1.5 | 30 | 50℃ |
| Run1-19 | 2.0 | 30 | 50℃ |
| Run1-20 | 2.5 | 30 | 50℃ |

表2 Run2 (Na₂CO₃濃度について)

| Run No. | Na ₂ CO ₃ 濃度 (g/L) | 染色時間 (分) | 染色温度 |
|---------|--|----------|------|
| Run2-1 | 1.0 | 5 | 室温 |
| Run2-2 | 2.0 | 5 | 室温 |
| Run2-3 | 5.0 | 5 | 室温 |
| Run2-4 | 10.0 | 5 | 室温 |
| Run2-5 | 25.0 | 5 | 室温 |
| Run2-6 | 1.0 | 15 | 室温 |
| Run2-7 | 2.0 | 15 | 室温 |
| Run2-8 | 5.0 | 15 | 室温 |
| Run2-9 | 10.0 | 15 | 室温 |
| Run2-10 | 25.0 | 15 | 室温 |
| Run2-11 | 1.0 | 30 | 室温 |
| Run2-12 | 2.0 | 30 | 室温 |
| Run2-13 | 5.0 | 30 | 室温 |
| Run2-14 | 10.0 | 30 | 室温 |
| Run2-15 | 25.0 | 30 | 室温 |
| Run2-16 | 1.0 | 30 | 50℃ |
| Run2-17 | 2.0 | 30 | 50℃ |
| Run2-18 | 5.0 | 30 | 50℃ |
| Run2-19 | 10.0 | 30 | 50℃ |
| Run2-20 | 25.0 | 30 | 50℃ |

表3 Run3 (還元剤濃度について)

| Run No. | Na ₂ S ₂ O ₄ 濃度 (g/L) | NaOH濃度 (g/L) | 染色時間 (分) | 染色温度 |
|---------|--|--------------|----------|------|
| Run3-1 | 1 | 2.0 | 5 | 室温 |
| Run3-2 | 2 | 2.0 | 5 | 室温 |
| Run3-3 | 3 | 2.0 | 5 | 室温 |
| Run3-4 | 4 | 2.0 | 5 | 室温 |
| Run3-5 | 1 | 2.0 | 15 | 室温 |
| Run3-6 | 2 | 2.0 | 15 | 室温 |
| Run3-7 | 3 | 2.0 | 15 | 室温 |
| Run3-8 | 4 | 2.0 | 15 | 室温 |
| Run3-9 | 1 | 2.0 | 30 | 室温 |
| Run3-10 | 2 | 2.0 | 30 | 室温 |
| Run3-11 | 3 | 2.0 | 30 | 室温 |
| Run3-12 | 4 | 2.0 | 30 | 室温 |

表4 Run4 (界面活性剤添加量について)

| Run No. | アミラジンD添加量 (g/L) | 染色時間 (分) | 染色温度 |
|---------|-----------------|----------|------|
| Run4-1 | 0.5 | 30 | 室温 |
| Run4-2 | 1.0 | 30 | 室温 |
| Run4-3 | 2.0 | 30 | 室温 |
| Run4-4 | 5.0 | 30 | 室温 |
| Run4-5 | 10.0 | 30 | 室温 |

5分、アイロンをかけ乾燥させ、染色布を調製した。

Run1は、赤紫色素 1 g/L, Na₂S₂O₄ 2 g/Lで固定し、アルカリ剤としてNaOHの濃度を変化させて染色した。

Run2は、赤紫色素 1 g/L, Na₂S₂O₄ 2 g/Lで固定し、アルカリ剤としてNa₂CO₃の濃度を変化させて染色した。

Run3は、赤紫色素 1 g/L, NaOH 2 g/Lで固定し、還元剤Na₂S₂O₄の濃度を変化させて染色した。

Run4は、赤紫色素 1 g/L, 還元剤Na₂S₂O₄ 4 g/L, Na₂CO₃ 10g/Lで固定し、界面活性剤 (アミラジンD) の濃度を変化させて染色した。

2. 4 後処理試験

2. 3のRun4-3の条件で染色した絹布を各種条件で後処理した。

2. 4. 1 媒染処理

硫酸第一鉄、塩化すず (II) 二水和物、酢酸銅 (II) 一水和物、酢酸アルミニウム (可溶性) の10g/L溶液200mLをそれぞれ調製し、染色布を入れ、ときどき混ぜながら30分処理し、水洗後アイロンをかけ乾燥させた。

2. 4. 2 シマソーレFA法⁵⁾

シマソーレFA 0.1 g を温湯で溶かし、ミキソーレP 0.05 g を加えて溶かし、全体を100mLにする。これに染色布を入

れ、10分浸漬し、マングル絞り機で含水率が100%になるように絞り、105℃で5分間乾燥させた。

2. 4. 3 シャインガードF-70処理

シャインガードF-70 6 gに水を加え100mLにした溶液に染色布を10分浸漬し、マングル絞り機で含水率が100%になるように絞り、100℃で2分間乾燥させた。

2. 4. 4 ハイブレンNF処理

ハイブレンNF 6 gに水を加え100mLにした溶液に染色布を10分浸漬し、マングル絞り機で含水率が100%になるように絞り、105℃で5分間乾燥させた。

2. 4. 5 シルクフィックス3A処理

シルクフィックス3A 0.5 gに水を適量加え、酢酸でpH4に調製したのち、さらに水を加え100mLにした溶液を40℃に保ち、染色布を15分浸漬し、水洗、乾燥させた。

2. 5 煮染め

Run4-3の条件で染色した染色布を沸騰水に入れ、その後絹糸2 gを投入して、30分加熱し、絹糸に移染させることで染色した。(直接、赤紫色素を入れて染色することも出来るが、絹糸に粉末が付着してうまく染色出来なかったため、先に染色した絹布を染料代わりに使用した。)

2. 6 測色方法

染色布および糸の表面色の測色は、ミノルタ(株)製の分光測色計CM-3600dを用い、L*a*b*表色系の数値を求めた。測定条件として10度視野で第一光源:(D65)を使用した。また、(株)島津製作所製の紫外可視分光光度計UV-2550を使用して赤紫色素のジメチルスルホキシド抽出液の吸光度を測定した。

2. 7 染色堅ろう度試験

染色堅ろう度試験は、以下の日本工業規格に従って行った。

- (1) 洗濯試験(L 0844:2005)A-1法
- (2) 耐光試験(L 0842:2004)カーボンアーク灯光試験
- (3) 摩擦試験(L 0849:2004)摩擦試験機II形, 乾燥試験

3. 結果及び考察

3. 1 建染めについて

3. 1. 1 アルカリ剤濃度について(Run1, Run2)

Run1の建染め試験におけるNaOH濃度と染色布の明度(L*)について図1に示す。アルカリ剤としてNaOHを使用した場合、NaOH濃度 1.0g/L室温30分の条件がL*が最も低く、濃く染色されることが分かった。

Run2の建染め試験におけるNa₂CO₃濃度と染色布のL*について図2に示す。アルカリ剤としてNa₂CO₃を使用した場合、Na₂CO₃濃度が10.0g/Lから25.0g/LにかけてL*がほぼ横ばいになっていること、pHもあまり上がっていないことから、Na₂CO₃濃度 10.0g/L, 室温, 30分の条件が妥当と考えられ

る。また、染色液のpHに注目するとアルカリ剤の種類に関係なく、pH11前後で濃く染色されることが分かった。

これらのことから、NaOHの場合は、使用量が少量で済む、Na₂CO₃の場合は、適正な使用量の幅が広いこと、染色液の調整や管理がしやすいなどの特徴があり、状況に応じてアルカリ剤の選択ができるものと考えられる。

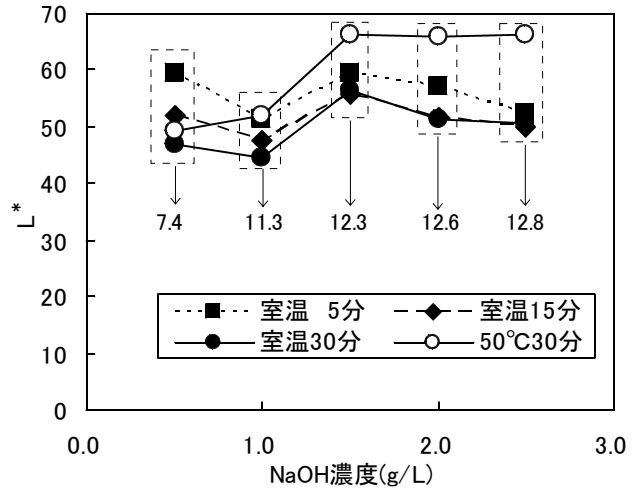


図1 NaOH濃度と染色布のL*について ※図内の数字は、各染色液のpH

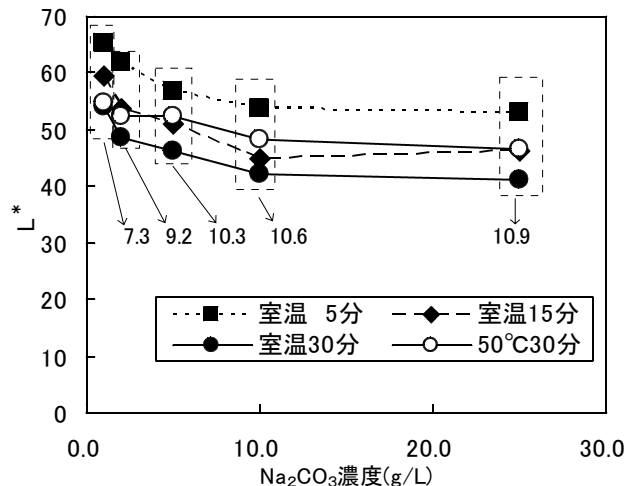


図2 Na₂CO₃濃度と染色布のL*について ※図内の数字は、各染色液のpH

3. 1. 2 還元剤濃度について(Run3)

Run3の建染め試験におけるNa₂S₂O₄濃度と染色布のL*について図3に示す。Na₂S₂O₄濃度が高くなるとL*が低くなり、3.0g/L以上の濃度では、ほぼ横ばいになったため、今回の実験では、Na₂S₂O₄の量は3.0g/Lが適量と思われる。文献⁶⁾によるとNa₂S₂O₄の量は、インジゴの建染めでは染料の0.9倍、インジゴイド系バット染料でも1.5~1.8倍が適量とある。しかし、今回の結果は、文献よりもかなり多い3倍の量となった。これは染色液量が200mLと少なく酸化に対する対策も特に取らなかったため、空気中の酸素によってNa₂S₂O₄が多く消費され、適量が多くなったものと考えられる。そこで、Run4では、Na₂S₂O₄の量を余裕をみて4.0g/Lとした。

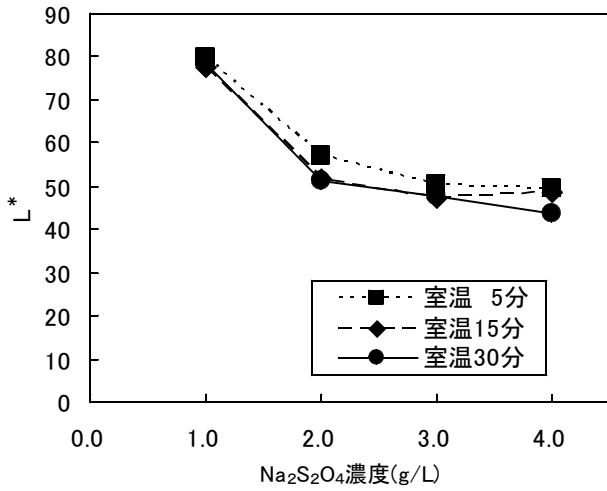


図3 Na₂S₂O₄濃度と染色布のL*について

3. 1. 3 界面活性剤の添加について (Run4)

Run4の建染め試験におけるアミラジンD濃度と染色布のL*, a*について図4に示す。

アミラジンD濃度1.0g/Lと2.0g/Lでは、L*はあまり変化がないが、2.0g/Lの方がa*が大きく、赤みが強く染まることわかった。非イオン系界面活性剤であるアミラジンDにより、染料が溶解安定し、2.0g/Lまでは、染料の分散性が良くなるため、濃く赤みも強くなっていく。5.0g/L以上では、溶解性がさらに上がるため絹への染着性が下がったと考えられる。

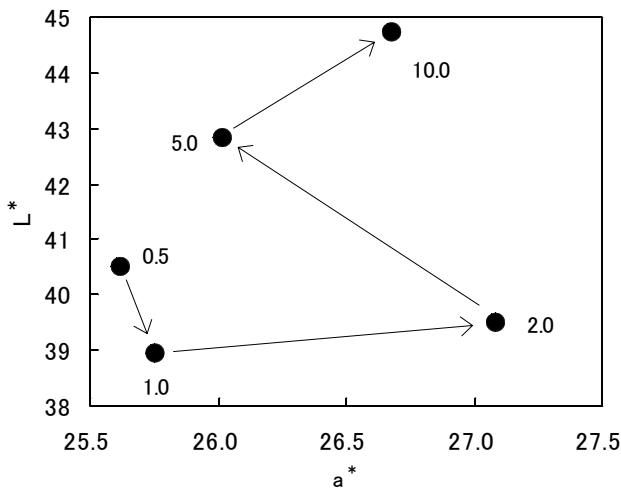


図4 アミラジンD濃度と被染物のL*, a*について

※図内の数字は、アミラジン濃度 (g/L)

3. 1. 1~3. 1. 3の結果から、赤紫色素による建染めで絹を濃く染色する条件は次のとおりだった。

以下の染色液に、室温で30分浸漬し染色する。

○染色液

- 赤紫色素 1g/L
- 還元剤 : Na₂S₂O₄ 3~4g/L
- アルカリ剤 : NaOH 1g/L または Na₂CO₃ 10g/L
- 界面活性剤 : アミラジンD 2g/L

3. 1. 4 後処理法について

表5に各種処理をした染色布の洗濯に対する染色堅ろう度の試験結果を示す。今回行った処理では、すべて変退色2級と不良であり、堅ろう度を向上させるには至らなかった。

表5 各種処理の洗濯に対する染色堅ろう度

| 処理法 | | 変退色 | 備考 |
|------|-------------|-----|------------|
| 未処理 | | 2級 | |
| 媒染 | 硫酸第一鉄 | 2級 | 紫に近い色になる |
| | 塩化すず(Ⅱ) | 2級 | |
| | 酢酸銅(Ⅱ) | 2級 | |
| | 酢酸アルミニウム | 2級 | |
| 後処理法 | シマソーレFA | 2級 | 大島紬の泥落ち防止 |
| | シャインガードF-70 | 2級 | 藍の耐光性向上 |
| | ハイブレンNF | 2級 | 藍の摩擦堅ろう度向上 |
| | シルクフィックス3A | 2級 | 染色堅ろう度向上 |

建染め染料では、染色時と発色後の色素の状態がアニオンから非イオン性になるため、絹との染着状態も変化する。染色直後は、染色時の染着状態を保持しており準安定な状態になっているが、ソービングや水洗などによって、絹と発色後の色素との染着が安定した状態に変化するため色相が変わることが知られている^{7) 8)}。色相の変化については、染料により異なり濃くなるもの、薄くなるもの、ほとんど変化しないものなどがある。

実際、赤紫色素で建染めした染色布を水に長時間浸漬しただけで変色が進んだ。図5に染色布を25時間水に浸漬した場合の反射率の変化を示す。このように染色布の反射率が、大きく変わり色相も変化したことがわかる。

そこで、水浸漬前後の染色布の色素をジメチルスルホキシドにより抽出し、吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルを図6に示す。抽出液の吸収スペクトルは、浸漬前後においてピークのシフトなどが見られないため、色素自

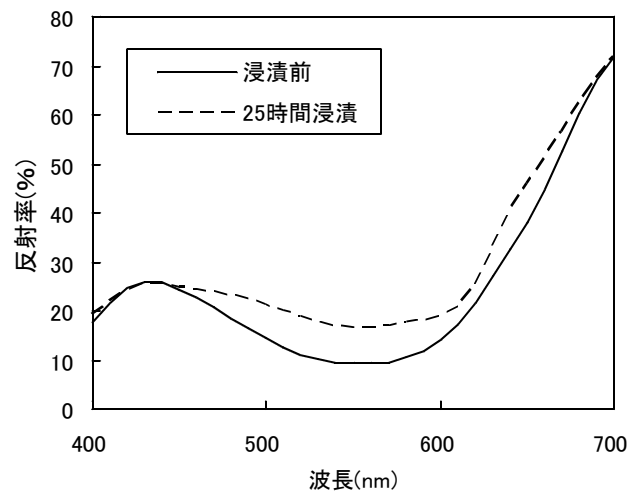


図5 染色布の反射率の変化

体は化学的に変化していないと考えられる。従って、染色布の水による変色は、文献にあるように色素と絹の染色状態等の変化によるものと推察され、洗濯に対する染色堅ろう度が不良である一因を成していると思われる。

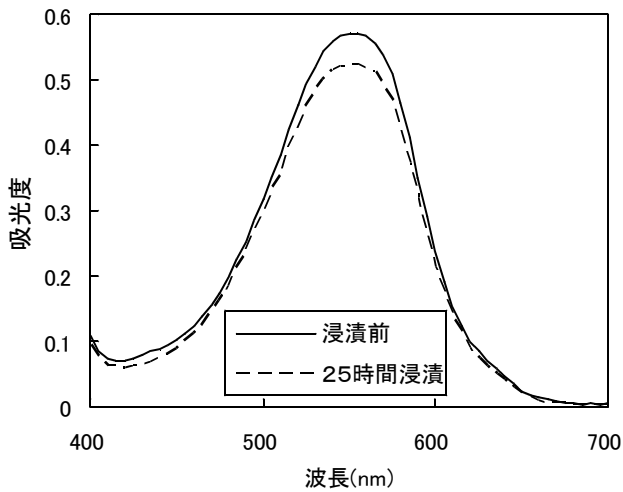


図6 ジメチルスルホキシド抽出液の吸収スペクトル

3. 2 煮染めについて

表6に染色法別絹布の染色状態を示す。

表6 染色法別絹布の染色状態

| 染色法 | | 建染め(Run4-3) | 煮染め |
|------|------|-------------|------|
| 測色結果 | L* | 45.3 | 73.3 |
| | a* | 23.8 | 11.5 |
| | b* | -19.0 | -9.0 |
| 洗濯試験 | 変退色 | 2級 | 4級 |
| | 変退色* | 2級 | 4-5級 |
| 摩擦試験 | | 2級 | 5級 |
| 耐光試験 | | 4級 | 4級 |

* 石けん5g/L溶液の代わりにポリオキシエチレンアルキルエーテル0.1g/L溶液を使用した。その他の条件については、洗濯試験A-1法と同じ。

煮染めは、建染めと比較すると色が薄いですが、洗濯堅ろう度については変退色4級であり、絹製品用の洗剤に使われるポリオキシエチレンアルキルエーテル(中性界面活性剤)を使用した場合、変退色4-5級とかなり良好な結果であった。また、その他の染色堅ろう度も良好であった。

煮染めの場合、建染めと異なり染色時と染着後の染料分子の変化がなく、染色時に繊維のしかるべき位置に染着されるため、建染めと比較して堅牢度が良好になったと思われる。

4. 結 言

染色堅ろう度向上を目指した赤紫色素による染色を検討した結果、以下のことが分かった。

(1) 建染めで絹を濃く染色する条件は、次のとおりだった。

○染色液

- 赤紫色素 1g/L
- 還元剤: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 3~4g/L
- アルカリ剤: NaOH 1g/L または Na_2CO_3 10g/L
- 界面活性剤: アミラジンD 2g/L

○染色条件

温度: 室温, 時間: 30分

(2) 今回の実験では、建染めで濃色に染色した場合、堅ろう度を向上させるには至らなかった。

(3) 煮染めで染色した場合、淡紫色に染色でき、染色堅ろう度も良好であった。(今回の実験では、建染めした絹布を染料代わりに使用し、移染により絹糸を染色した。)

参 考 文 献

- 1) 村田博司, 向吉郁朗, 古川郁子, 神野好孝: 鹿児島県工業技術センター研究報告, 17, 9-16(2003)
- 2) 村田博司, 向吉郁朗, 古川郁子, 神野好孝: 特開2005-336632(2005)
- 3) 村田博司, 向吉郁朗, 古川郁子, 神野好孝, 馮西寧, 早川勝光: 繊維学会誌, 61, 73-80(2005)
- 4) 塩本哲哉: 染織α, 105, 47-52(1989)
- 5) 仁科勝海: 特許 第2665656号(1997)
- 6) 日高佐吉: “バット染料染色法浸染編”, 繊維研究社, (1960)p135
- 7) 日高佐吉: “バット染料染色法浸染編”, 繊維研究社, (1960)p81
- 8) 黒木宣彦: “染色理論化学”, 槇書店, (1966)p219