

■研究題目

カチオン化剤による前処理が染色性に与える影響
-アニオン性染料による染色-

氏名：近藤知子

学籍番号：0333018

指導教員：道明美保子

■研究の目的・意義

染色をする際、繊維の種類に応じて使用する染料が異なる。これは、繊維の種類、使用する染料の種類によって親和力の強弱があり、親和力の弱い染料と繊維であればほとんど染着しないためである。しかし、化学の視点から染色の問題について探ると、多くの解決策がみえ、親和力の弱い繊維と染料による染色にも可能性がみえてくる。その解決策のひとつに媒染剤を用いた方法がある。媒染剤による処理には染色の前に行う先媒染、後に行う後媒染、そして幾度もの染浴の間に行う中媒染がある。これらの媒染処理によって濃色が得られ、また同じ染料から数色の色相を得ることができる¹⁾。

天然色素を用いて木綿や麻などのセルロース繊維を直接濃く染めることは困難とされ、その際の前媒染として、大豆の蛋白質を活用した豆汁下地やタンニン酸を用いたタンニン下地などの有機媒染が従来から行われているが²⁾、最近では界面活性剤によるカチオン化処理も用いられている³⁾。これは豆汁やタンニン酸よりもかなりの染着効果があるという³⁾。本研究では、カチオン化剤による前処理が染色性に与える影響について、アニオン性合成染料 Acid Orange II および天然染料コチニール・丹殻を用いて検討した。

この研究によって、カチオン化剤による前処理が、今後さまざまな染色においてその力を発揮し、新たな可能性を見いだせることを期待する。

■研究の方法

1. 試料

1.1 試験布

木綿、麻、絹、羊毛、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、アクリル

1.2 カチオン化剤

塩化ジアルキルジメチルアンモニウム

1.3 染料

合成染料・・・Acid Orange II

天然染料・・・コチニール、丹殻

1.4 アルカリ剤

水酸化ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム

1.5 媒染剤

可溶性酢酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸第一鉄、錳酸ナトリウム

2. 実験

2.1 綿布のカチオン化処理に用いるアルカリ剤の種類と濃度が染色性に与える影響

アルカリ剤に水酸化ナトリウムおよびメタ珪酸ナトリウムを用い、濃度 0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0g/l、カチオン化剤 10g/l、浴比 1:50、80℃、30 分間処理した。その後、Acid Orange II とコチニールを用いて染色を行った。染色条件は 2.4.1 および 2.4.2 に示す。

2.2 綿布のカチオン化処理に用いるカチオン化剤濃度が染色性に与える影響

綿布を、カチオン化剤濃度 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 8, 10, 15, 20, 25, 30 g/l、水酸化ナトリウム 2g/l、浴比 1:50、80℃、30 分間処理した。その後、Acid Orange II を用い、染料

濃度 3% o. w. f、pH4(0.1mol Buffer)、1:300、50℃、1時間染色した。

2.3 各種試験布のカチオン化処理

各種試験布を、水酸化ナトリウム 2g/l、カチオン化剤 10g/l、浴比 1:50、80℃、30分間処理した。

2.4 アニオン性染料による染色

2.4.1 Acid Orange IIによる染色

各種試験布の原布とカチオン化処理布を、Acid Orange IIを用いて、染料濃度 3% o. w. f、pH4 (0.1mol Buffer)、浴比 1:300、50℃、1時間染色した。

2.4.2 コチニールによる染色

各種試験布の原布とカチオン化処理布を用いた。すり鉢で粉碎したコチニールを、浴比 1:1000、80℃、30分間色素を抽出、抽出液を染料濃度 30% o. w. f. に調整し、pH4

(0.1mol Buffer)、浴比 1:300、80℃、30分間染色した。その後、後媒染として、錫酸ナトリウム 0.2%水溶液を用い、浴比 1:300、常温、30分間処理をした。

2.4.3 丹殻による染色

木綿および絹の原布とカチオン化処理布を用いた。丹殻を浴比 1:300、80℃、30分間色素を抽出、抽出液を用い、染料濃度 30% o. w. f. に調整し、浴比 1:300、80℃、30分間染色、後媒染として、可溶性酢酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸第一鉄、錫酸ナトリウムの 0.2%水溶液を用い、浴比 1:300、常温、30分間処理した。無媒染も用意した。

2.5 染料溶液の吸収スペクトル曲線の測定

紫外可視分光光度計を用いて、各染料溶液の 200~900nm における吸収スペクトル曲線を測定し、最大吸収波長を検出した。

2.6 染色量の測定

2.6.1 残浴比色による方法

レシオビーム分光光度計を用いて、染色前後の染料溶液の最大吸収波長における吸光度を測定し、染色前後の染料濃度を求め、その差から染色量を算出した。

2.6.2 分光反射率による方法 K/S 値

多光源分光測色計で試験布の最大吸収波長における分光反射率を測定し、濃度を表す K/S 値を (1)式から算出した。

$$K/S = (1-R\lambda)^2/2R\lambda - (1-r\lambda)^2/2r\lambda \quad \dots(1)$$

R : Y 値/100

λ : 最大吸収を示す波長

R λ : 波長 λ における染色布の分光反射率

r λ : 波長 λ における未染色布の分光反射率

2.7 測色

多光源分光測色計を用いて試験布の L*a*b* 値を測定した。L*値は明度を表す。a*b*値は、+a 軸に赤、-a 軸にその補色の緑、+b 軸には黄、-b 軸には青が示され、a*b*平面において原点から遠ざかるにつれて彩度が増す⁴⁾。

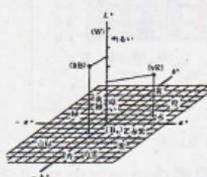


図1 色空間と色の座標⁴⁾

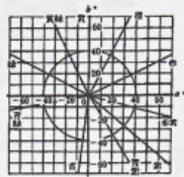


図2 a*b*色度図⁴⁾

■結果と考察

1. 吸収スペクトル曲線

Acid Orange II は可視部 485nm、コチニールは可視部 490nm に吸収の山がみられた。丹殻は紫外部 279nm に吸収の山がみられたが、可視部 380~750nm に吸収の山がないため 380nm における分光反射率を用いて K/S 値を求めた。

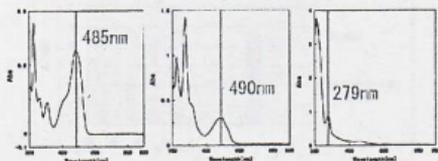


図3 Acid Orange II 図4 コチニール 図5 丹殻

2. 綿布のカチオン化処理に用いるアルカリ剤の種類と濃度が染色性に与える影響

アルカリ剤濃度と pH が高くなるにつれ染色量が増加し、pH13 程度での強アルカリ条件が有効であった。水酸化ナトリウムを用いた場合のほうが、低濃度で pH が高くなり染色量が増加した。実験結果より、カチオン化処理に用いるアルカリ剤は、水酸化ナトリウム 2g/l とした。

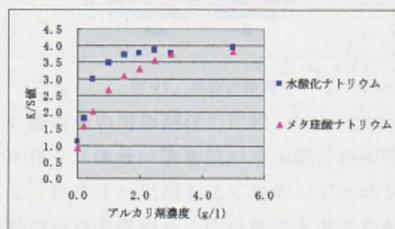


図7 綿布のカチオン化処理に用いるアルカリ剤濃度が Acid Orange II の染色に与える影響

3. 綿布のカチオン化処理に用いるカチオン化剤濃度が染色性に与える影響

カチオン化剤濃度と共に染色量は増加し、10g/l 以上で染色量が一定となった。ラングミュア型の吸着を示すため、カチオン化剤は単分子状の吸着座席をつくりだすと考えられる。また、低濃度での処理も染色量に大きな効果を与えた。

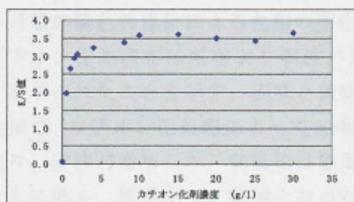


図8 綿布のカチオン化処理に用いるカチオン化剤濃度が Acid Orange II の染色に与える影響

4. カチオン化処理が各種試験布の色相に与える影響

羊毛の色相が特に変化した。明度が下がり黄味がかった色相に変化、また繊維が劣化し、羊毛はアルカリに弱いため、強アルカリ条件によるカチオン化処理が原因と考えられる。

5. カチオン化処理がアニオン性染料の染色に与える影響

5.1 Acid Orange II の染色

セルロース繊維の木綿、麻およびセルロース再生繊維のレーヨンは、原布にほとんど染色しないが、カチオン化処理によって大幅に染色量が増加した。タンパク繊維の絹、羊毛、および似た構造をもつナイロンは、原布に対して濃く染色し、カチオン化処理の効果はみられなかった。アセテート、ポリエステル、アクリルは原布に染色がなくカチオン化処理による効果はわずかにあった。

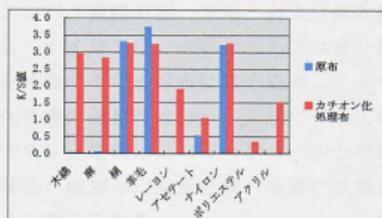


図9 Acid Orange II の染色

5.2 コチニールの染色

木綿、麻、レーヨンは、原布にはほとんど染色がなく、カチオン化処理によって染色量の増加がみられた。絹は、原布にも染色がみられ、カチオン化処理により染色量がさらに増加した。羊毛、ナイロンは原布、カチオン化処理布ともに濃い染色がみられた。アセテート、ポリエステル、アクリルは原布、カチオン化処理布ともに染色はわずかであった。

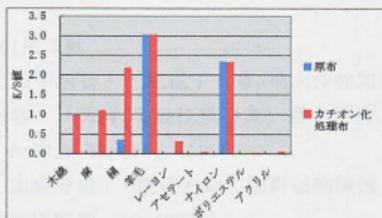


図10 コチニールの染色

5.3 丹靛の染色

木綿は、カチオン化処理によって急激に染色量が增加した。絹は原布にも染着し、カチオン化処理によってさらに染色量が增加した。

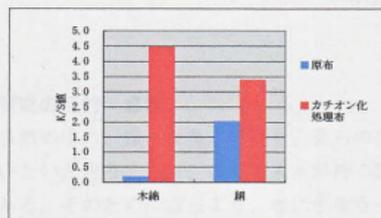


図 11 丹靛の染色

5.4 染色量の増加割合の比較

セルロース繊維は染色量の増加割合が非常に高く、カチオン化剤をよく吸着しアニオン性染料の吸着座席が多く作られたと考えられる。染料の比較では、コチニールの染色量の増加割合が高く、カチオン化処理の効果が大きい。

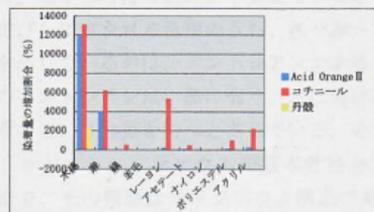


図 12 染色量の増加割合の比較

5.5 丹靛の染色後媒染による色相の変化

カチオン化処理布は原布より明度が低く、濃く染色されたことを示す。赤味と黄味をもつ色相で、カチオン化処理によって a*軸よりとなり、赤味が増加した。鉄媒染は彩度、明度ともに低く、黒かった色相となった。

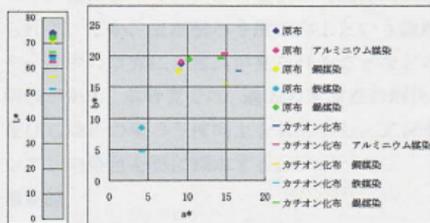


図 13 絹における丹靛の染色後媒染による色相の変化

■まとめ

カチオン化処理は、pH13 程度の強アルカリが有効であった。カチオン化剤の濃度 10g/l までは濃度とともに染色量が增加、それ以降は一定となった。一定の染色座席のあるラングミュア吸着型と考えられる。

セルロース系の繊維はイオン結合をするアニオン性染料を染色しないので、木綿、麻およびレーヨンの原布はほとんど染着しないが、カチオン化処理によって染色座席がつけられ合成染料、天然染料ともに大幅に染色量が增加した。

タンパク繊維の絹、羊毛、および似た構造をもつナイロンは、 $-NH_2$ をもちアニオン性染料を染色するため原布に濃く染着し、カチオン化処理の必要はなかった。絹については、カチオン化処理によってコチニールと丹靛の染色量が增加し、天然色素の染着には効果があると考えられる。

アセテート、ポリエステル、アクリルはカチオン化処理による効果はわずかであり、合成繊維が疎水性であり組織が緻密で分子量の大きいカチオン化剤および染料が非結晶領域に入ることができなかつたためと考えられる。

丹靛による染色では、カチオン化処理により色相が赤味を増した。カチオン化処理は天然色素の本来の色相を変化させるのか。多くの天然染料により検討をする必要がある。

■参考文献

- 1) 田中清香・土肥悦子共著 柚木沙弥郎監修：「図解 染織技術事典」理工学社，5-64, 5-65, 5-66 (1990)
- 2) 山崎青樹：「続草木染 染料植物図鑑」美術出版社，p8 (2000)
- 3) 北澤勇二：「染太郎の口伝帳—天然染料の巻—」クラフトふう，p165-167 (2002)
- 4) 平井敏夫：「色彩管理の基礎と色差計の活用」日本電色株式会社，p8