

## 比較的安全な薬剤を用いた藍化学建ての検討

氏名：杉谷あつ子

学籍番号：1033013

指導教員：道明美保子

### ■研究の目的・意義

藍の染色では藍草中の無色のインジカンが紫外線と空気中の酸素にさらされてインジゴになる。インジゴを還元しロイコ体にして、布に吸尽させ、酸化によって固着させる方法をとる。

藍草に含まれるインジゴは沈殿藍やすくも藍<sup>1)</sup>に加工して染色に用いられるが、多くの手間と精巧な技術が必要なため一般には普及しがたい。

道明研究室では、藍葉中の酵素インジカナーゼの働きを活性化する方法を検討し、効率的なインドキシル及びインジゴの生成方法を示した<sup>2)</sup>。

また、沈殿藍やすくも藍に加工しないで乾燥藍葉を粉末にして染色に用いることにより製造工程を簡略化するとともに新たな染色方法を示した<sup>3)4)</sup>。上記の染色での藍化学建てでは、アルカリ還元浴の作成には水酸化ナトリウムとヒドロサルファイトナトリウム（以後ヒドロと略称する）を用いた。しかし、アルカリ剤として使用した水酸化ナトリウムは少量で高いアルカリ性を得ることができるが、取り扱いに注意が必要であり、還元剤として従来用いられているヒドロは強アルカリ条件下では亜硫酸と硫化物に分解し、皮膚や目に対する刺激性があり、使用する人の体質により不調を訴えることがある。

そこで従来用いられている水酸化ナトリウムやヒドロ以外のアルカリ剤、還元剤を検討することから、比較的安全な薬剤を用いた藍染色の可能性を試みた。

本研究では、初めに沈殿藍として天然染料であるインド藍粉末によって最適染色条件検討をした。次に合成インジゴ、インド藍粉末、

スクモ藍、タデアイ天日乾燥藍葉による染色を行い、乾燥藍葉と他染料との染着性、染浴pH、放置時間による変化、および染着物の色相の変化を検討した。その後得られた最適染色条件で乾燥藍葉を用いた綿布の染色における最適染色条件を検討した。

### ■研究の方法

#### 1. 試料

##### 1-1. 試験布

木綿平織白布（色染社製染色試験布 綿ブロード40番）を非イオン性界面活性剤ノイゲンHC（第一工業株式会社製）を用いて精練した。

##### 1-2. 染料

合成インジゴ、タデアイ天日乾燥藍葉、沈殿藍としてインド藍粉末、タデアイ種によるやすくも藍を用いた。合成インジゴはナカライテスクの試薬でその他の染料は田中直染料店のものを用いた。

##### 1-3. 試薬

還元剤として、ヒドロ、グルコース、(亜硫酸ナトリウム)、アルカリ剤として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、染色布からの色素の抽出にはN,N-ジメチルホルムアミドを用いた。すべてナカライテスクの試薬特級。

#### 2. 実験方法

##### 2-1. 乾燥藍葉の粉碎

タデアイ乾燥藍葉を粉碎机（Panasonic製ファイバーミキサーMX-X58）を用いて粉碎後、目開き125 $\mu$ mのステンレスふるいを通したタデアイ乾燥藍葉を用いた。

##### 2-2. 試験布のカチオン化処理

カチオン化処理は既報<sup>4)</sup>に基づいて行った。

##### 2-3. 染色

各種藍染料を温湯 40℃あるいはロート油で練り、蒸留水を加え分散させた後、調整剤（調整剤とは、アルカリ剤、還元剤、酸化防止剤の混合物質である）を投入し、30 分間放置後、綿布 0.1g を投入した。調整剤濃度、染浴温度、染色回数を変化させて、浴比 1:100 で、所定の時間染色した。染色開始前に pH を測定した。染色開始 5 分後に綿布を反転させ、むら染めを防止した。空気酸化 30 分後、蒸留水で振り洗い 1 分を 2 回行い、ろ紙上で風乾した。また、カチオン化処理の効果についても検討した。

### 3. 染着性の評価

#### 3-1. K/S 値の測定

染着量は次式（Kubelka-Munk 式）の K/S 値で評価した。

$$K/S = (1 - R_\lambda)^2 / 2R_\lambda - (1 - r_\lambda)^2 / 2r_\lambda$$

K: 光吸収係数 S: 光散乱係数

$\lambda$ : 染料の最大吸収を示す波長 (610nm)

$R_\lambda$ : 波長  $\lambda$  における分光反射率 / 100

$r_\lambda$ : 波長  $\lambda$  における未染色布の分光反射率 / 100

#### 3-2. 測色

染色した布を多光源分光測色計（スガ試験機製 MSC-IS-2DH）によって測色した。色質指数  $a^*b^*$  値から染色布の色相の変化を評価した。

#### 3-3. 色素の抽出と抽出液の吸収スペクトル曲線の測定

染色布に N,N-ジメチルホルムアミドを加えて色素を抽出し、この抽出液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製 V-550 型）によって測定した。

### ■結果および考察

#### 1. アルカリ剤、還元剤が浴 pH に及ぼす影響

調整剤の濃度を変化させ浴 pH を測定した（図 1）。

水酸化ナトリウム 0.6g/L (pH13.10)、水酸化カルシウム 1.0g/L (pH12.75)、炭酸ナトリウム 40g/L (pH12.31) までは濃度が上昇するにつれて pH が上昇するが、水酸化ナトリウム 0.6g/L、水酸化カルシウム 2.0g/L、炭酸ナトリウム 40g/L 以上では pH の変化はない。

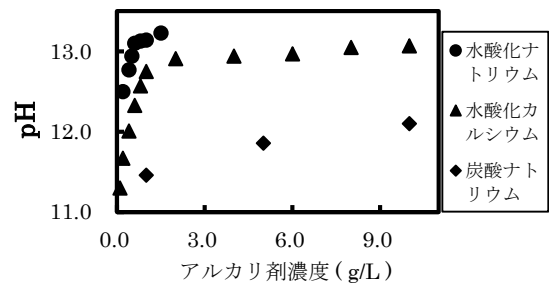


図 1 アルカリ剤濃度が浴 pH に及ぼす影響

## 2. インド藍を用いた染色における最適染色条件の検討

### 2-1. 調整剤量の影響

浴量 10mL、調整剤の配合割合を、染料 1 に対して調整剤量が 2.5~30 倍とした。グルコース:亜硫酸ナトリウム:炭酸ナトリウム:水酸化カルシウム=5:10:10:2 とした（図 2）。

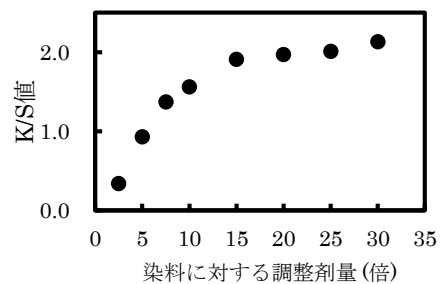


図 2 調整剤が染色物の染着性に及ぼす影響

調整剤の増加に伴い、染浴 pH が増加し、染着量が増加した。また、染着量は調整剤量 15 倍までは直線的に増加するが、それ以降の増加は僅かであった。その時の浴 pH は 13.5 付近であり、染浴 pH の影響が染着量 K/S 値に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

### 2-2. グルコース量の影響

調整剤の配合割合を、グルコース:亜硫酸ナトリウム:炭酸ナトリウム:水酸化カルシウム=X:10:10:2 として染色を行った（図 3）。X=0~24.1g/L。

グルコースを入れないと、亜硫酸ナトリウムを用いても還元せず、綿布への染着量は 0 であった。亜硫酸ナトリウムは当初、還元剤として作用すると考えていたが、還元剤としての作用はないことが明らかになった。

グルコース量は 4.3g/L~24.1g/L で染着性に大きな影響を与えない。少量で効果があるが、8.3g/L は必要であることがわかった。

グルコースは水溶液中では還元性を示すと考えられる。

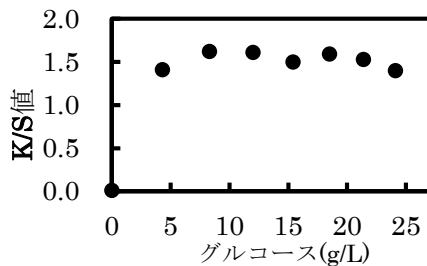
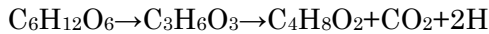


図3 グルコース量の割合が染色物の染着性に及ぼす影響

### 2-3. 染浴放置および繰り返し染色における亜硫酸ナトリウムおよび還元剤・アルカリ剤の効果

調整剤の配合割合を、グルコース：亜硫酸ナトリウム：炭酸ナトリウム：水酸化カルシウム=10：X：30：7として染色を行った(図4)。X=0、5、10g/L。71時間放置後染色した染液にグルコース、亜硫酸ナトリウム、水酸化カルシウムを追加して染色を試みた。追加調整剤はグルコース 20g/L、亜硫酸ナトリウム 10g/L、水酸化カルシウム 10g/Lである。

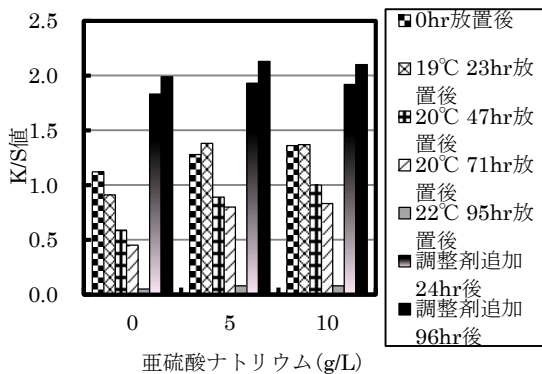


図4 亜硫酸ナトリウムが染色物の染着性に及ぼす影響

亜硫酸ナトリウムを用いない染色が可能なのではないかと考え、亜硫酸ナトリウムを用いない場合を検討したが、亜硫酸ナトリウムを用いない場合は放置時間の経過と共に染着量が減少し、95時間では染着量は0に等しいことが明らかとなった。

亜硫酸ナトリウムを用いると、23時間放置後は染着量は僅かに増加するが、それ以上の放置では、亜硫酸ナトリウムは硫酸ナトリウムに変化し、溶液の酸化防止の働きは弱まり、

染液の還元性が落ち、染着量が減少した。

インド藍粉末で実験を行った結果、調整剤として染液を還元させるためにはグルコース、染液の酸化防止には亜硫酸ナトリウム、アルカリ剤として炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムを用い、染液に調整剤を加え 55°Cの恒温槽で放置した後常温で24時間以上放置した染液で染色を行うことにより染色効果が高まった。また、繰り返し染色に伴って pH および K/S 値は減少していくが、追加調整剤を加えると pH と K/S 値共に上昇した。

### 3. 合成インジゴ、インド藍粉末、スクモ藍、タデアイ天日乾燥藍葉による綿布の染色

染料に含まれるインジゴをおおよそ一定量にするため、染料の濃度を調整して染色を行った。合成インジゴ 2g/L、インド藍粉末 10g/L、スクモ藍 20g/L、タデアイ天日乾燥藍葉 50g/L を用いて調整剤の配合割合を、グルコース：亜硫酸ナトリウム：炭酸ナトリウム：水酸化カルシウム=20：10：30：Xとして染色を行った。X=10、20g/L。164時間放置後、212時間放置後にそれぞれ追加調整剤を投入した。

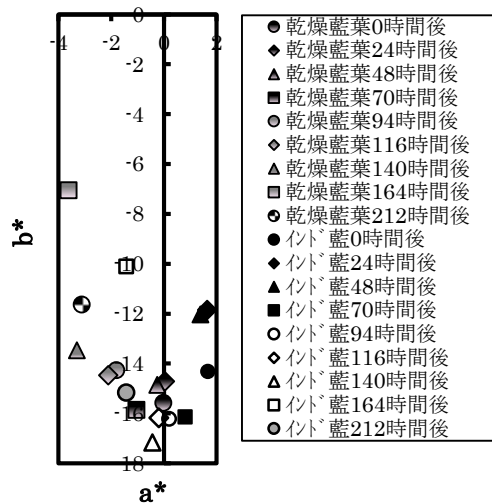


図5 各種染料が染色物の色相に及ぼす影響

(水酸化カルシウム 20g/L、乾燥藍葉、インド藍粉末)

各染料で pH、K/S 値に差はあるが、時間経過ごとの変化は同じで一晩放置すると pH、染着性ともに上昇した。追加調整剤はアルカリ剤ではなく還元剤グルコースおよび酸化防止剤としての亜硫酸ナトリウムを入れると染着効果が上がった(図6)。また、染色物の色

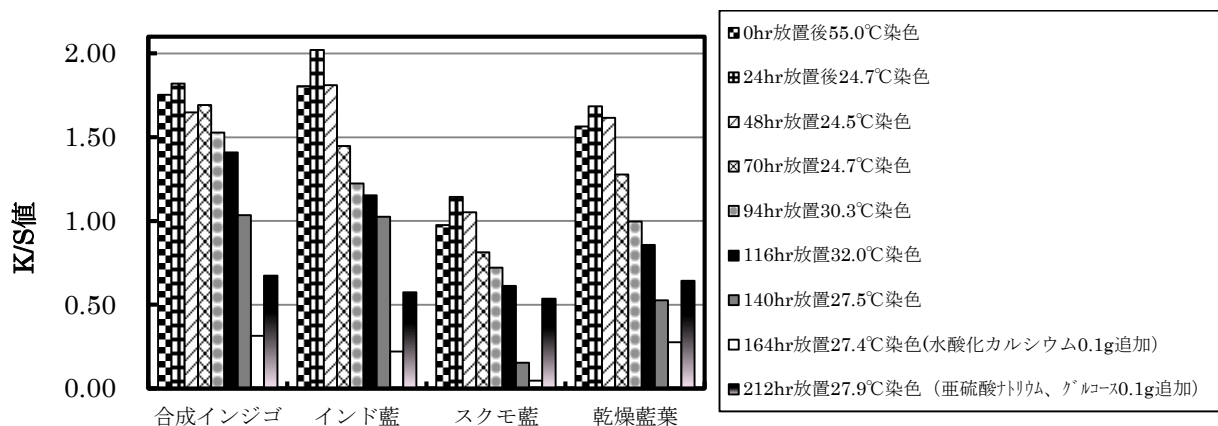


図6 各種染料が染色物の染色性に及ぼす影響(水酸化カルシウム 20g/L)

相に変化があった(図5)ため、各種藍草の色素成分に差があるのではないかと考え、3-3の方法を用いて色素の抽出と抽出液の吸収スペクトル曲線の測定を行った(図7)。

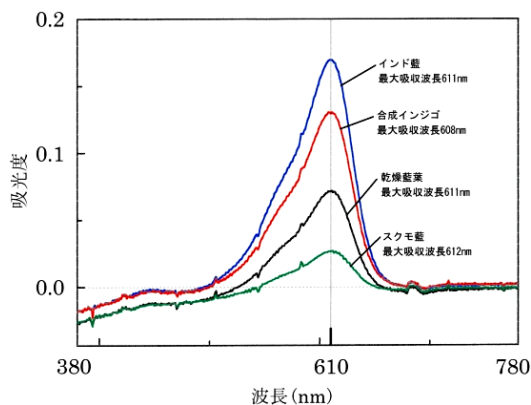


図7 色素の抽出と抽出液の吸収スペクトル曲線の測定  
すべての色素はインジゴであり、610nm 付近に吸収を示した。色相の変化は染着濃度によるものと考えた。

#### 4. 乾燥藍葉を用いた染色における最適染色条件の検討

炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムの配合割合が染浴 pH におよぼす影響の検討をした。染料 50g/L、調整剤は炭酸ナトリウム 30、40g/L、水酸化カルシウム 5、7.5、10、15g/L、亜硫酸ナトリウム 10g/L、グルコース 20g/L、55°C 30 分間放置した。その後常温で 24 時間放置後染色した(図8)。

水酸化カルシウムの増加に伴い pH、K/S 値共増加した。乾燥藍葉は弱酸性物質であるので、染浴 pH を 13 に近づけるには水酸化カルシウムは 15g/L は必要であることが明らかになった。

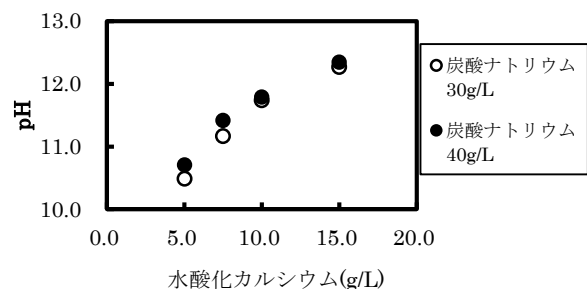


図8 炭酸ナトリウムと水酸化カルシウムの配合割合が染浴 pH におよぼす影響

#### ■結論

以上の結果から、藍化学建てに由来用いられていた水酸化ナトリウムやハイドロの代わりに、比較的安全な薬剤を使用することが可能になった。調整剤は、グルコース 20g/L、亜硫酸ナトリウム 10g/L、炭酸ナトリウム 30g/L、水酸化カルシウム 10g/L (タデアイ天日乾燥藍葉を用いた染色では 15g/L) が適切であった。また、藍草に含まれるインジゴは沈殿藍やすくも藍に加工して染色に用いられてきたが、上述の加工をしないで乾燥藍葉を粉末にして比較的安全な薬剤を用いて染色することも可能となった。

#### ■引用・参考文献

- 1) 中西秀典：「シルクロード神秘的な黄金の輝 蘭 日本の藍・世界の藍」、本藍染雅織工房、69-70 (2003)
- 2) 久保田奈純：安定的かつ効率的なインジゴ生成法、滋賀県立大学人間文化学部生活デザイン学科卒業論文(2011)
- 3) 道明美保子・久保田奈純・清水慶昭：乾燥藍葉による綿布の染色、日本家政学会第 64 回大会・研究発表要旨集、129 (2012)
- 4) 道明美保子・久保田奈純・清水慶昭：乾燥藍葉による綿布の染色、滋賀県立大学人間文化学部研究報告人間文化、33 号、13-17 (2013)