

乾燥藍葉による綿布の染色

道明美保子・久保田奈純・清水慶昭

人間文化学部生活デザイン学科/人間文化学部生活デザイン学科 平成23年3月卒業/元・滋賀県立大学工学部材料科学科

1. 緒言

染色に用いられる三原色(赤・青・黄)の中で天然の青色染料として古くから重宝されてきた藍の歴史は、紀元前2000年前の古代エジプトにまで遡ると言われている。日本でも藍の伝来以降、天然の藍は重宝され続けてきた。しかし、合成インジゴが開発されると、その便利さゆえに合成インジゴが藍染めの主流となっていった。しかし近年、環境問題が大きく取りざたされると、石油由来の化学染料に対する懸念から、天然物が再評価されている。また現代の消費者の安全志向の高まりに伴い、企業側も商品の付加価値を高める方法として天然藍に注目している。

天然藍の製造には、江戸時代から続く伝統的な手法が今も用いられており、それにはいくつかの欠点がある。それは藍の製造が天候に非常に左右されやすいことである。また、藍草に含まれるインジゴは泥藍やすくも藍に加工して用いられるが、多くの手間と精巧な技術が必要であり、一般には普及し難い。そこで本報では、乾燥藍葉を前述の加工をしないで染色に用いる方法を検討し、藍製造工程を簡略化するとともに新たな染色方法を示す。

2. 実験

(1) 試料

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)を用いた。試験布は非イオン性界面活性剤ノイゲンHC(第一工業株式会社製)1g/Lを用いて、浴比1:50、80℃で30分間処理後、蒸留水でふり洗い1分間を4回行う方法で精練した。試験布はその後、ろ紙上で軽く水分を除去し、熱風乾燥機中50℃で3時間以上乾燥した後、デシケータ内で保管し実験に用いた。

2) 試験布のカチオン化処理

カチオン化剤としてジアルキルジメチルアンモニウム系カチオン性高分子(略称M11、分子量約20万、里田化工製)を用いた。M11(濃度:10g/L)と水酸化ナトリウム(濃度:2.0g/L)を用い、浴比1:100、80℃、30分間処理後、水洗して実験に用いた。

なお、()内に示した濃度はカチオン化処理液を調製後の濃度であり、以後同様な記述は最終の浴濃度を表している。

3) 染料

タデアイ天日乾燥藍葉(佐藤昭人氏提供)を用いた。

4) 試薬

還元剤としてヒドロサルファイトナトリウム(以後、ヒドロと略称)、アルカリ剤として水酸化ナトリウム、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。それらは全てナカライテスクの試薬特級を用いた。

(2) 方法

1) 乾燥藍葉の粉碎

タデアイ乾燥藍草を粉碎器(Panasonic製、ファイバーミキサーMX-X58)を用いて粉碎し、ステンレスふるい(アズワン製)に通した。この時用いたふるいの目開きは45, 75, 125, 250 μm の4種類である。それぞれのふるいを通した微粉碎タデアイを粒径($\leq 45 \mu\text{m}$, $\leq 75 \mu\text{m}$, $\leq 125 \mu\text{m}$, $\leq 250 \mu\text{m}$)と表す。

2) 染色

微粉細タデアイ0.5gをロート油または温湯40℃で練り、水酸化ナトリウムおよび蒸留水を加え分散させ30分間放置後、綿布0.1gを投入し、浴比、水酸化ナトリウム濃度、ヒドロ濃度、乾燥藍草粒子の大きさ、染浴温度、染色回数を変化させて、所定の時間染色した。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分のあと、蒸留水(浴比1:500)で振り洗い1分を2回行ない、ろ紙上で乾燥した後、アイロンを用いて乾燥した。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

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

λ : 染料の最大吸収を示す波長(610nm)

R_λ : 波長 λ における分光反射率 / 100

r_λ : 波長 λ における未染色布の分光反射率 / 100

すなわち、インジゴの最大吸収波長である610nmにおける染色布の分光反射率を測定し、上式に代入してK/S値を算出した。

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. 色素の抽出と抽出液の吸収スペクトルの測定

染色布0.01gに少量のN,N-ジメチルホルムアミドを加え、攪拌しながら50°Cで約1時間抽出した。色素の抽出が認められなくなるまでこれを繰り返した後、全量を50mLとした。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。

3. 結果および考察

(1) 還元剤濃度が染着に及ぼす影響

微粉碎タデアイ(粒径 $\leq 45 \mu m$)0.5gに2.0倍のロート油を加えて泥状に練り、水酸化ナトリウム(濃度:1g/L)および蒸留水を加え分散した。さらにハイドロ(濃度:0.2~100.0g/L)を加え、浴比1:100とした。染色方法およびその後の操作は3.(1)と同様である。

綿布の染色における還元剤ハイドロ濃度が染着に及ぼす影響を Fig.1 に示した。K/S 値はハイドロ濃度が50g/L のときが最大であった。しかし Fig.2 に示すように、染色物の色相はハイドロ濃度50~100g/L では青緑色で彩度が低下した。また、ハイドロ濃度5.0~25.0g/L では青紫色となった。

ハイドロ濃度を変化させて染色した上記の各試

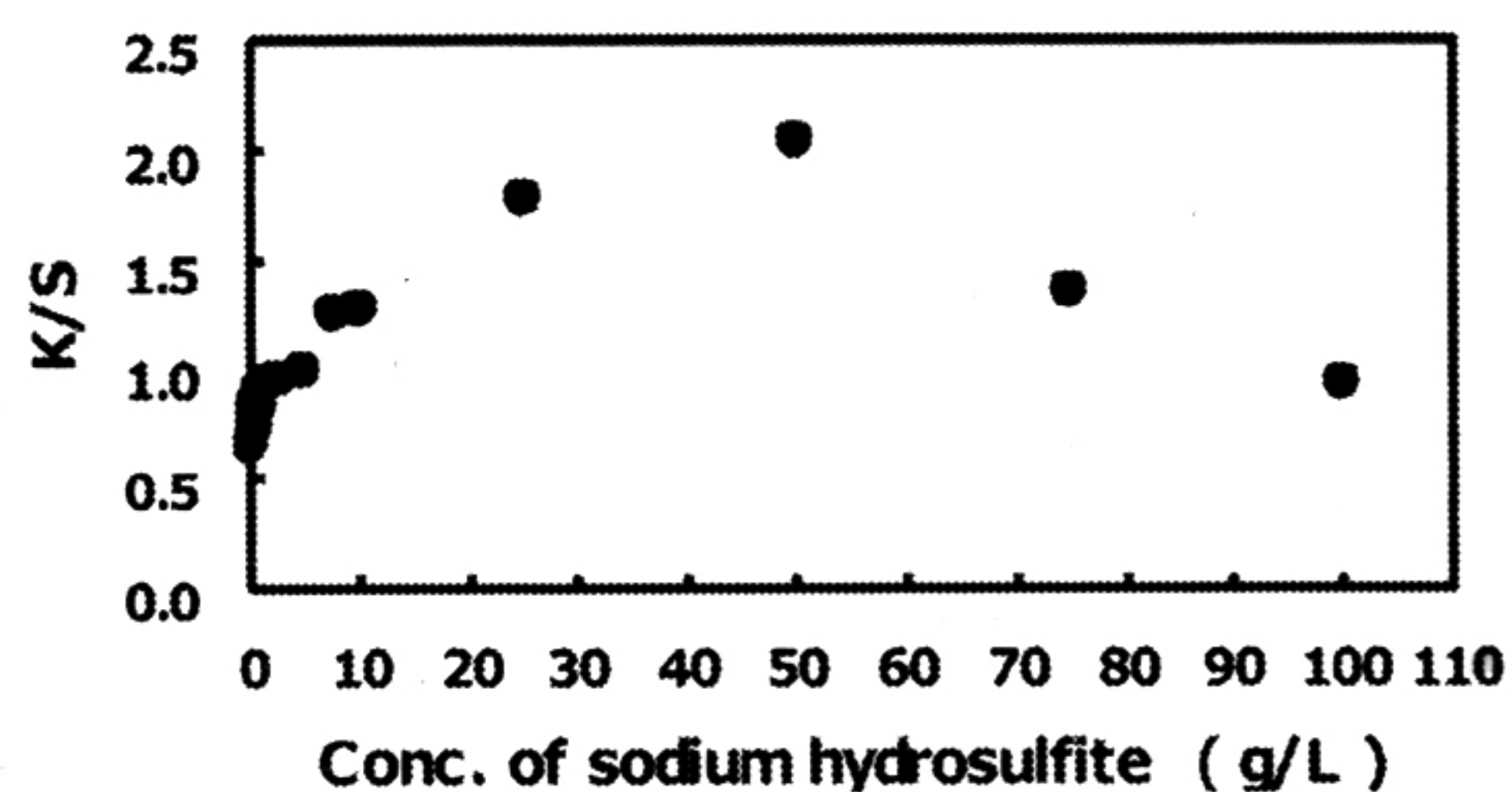


Fig.1. Relation between the concentration of sodium hydrosulfite and K/S value of dyed cotton with crushed dry leaf of natural indigo plant. (The concentration of sodium hydroxide: 1g/L)

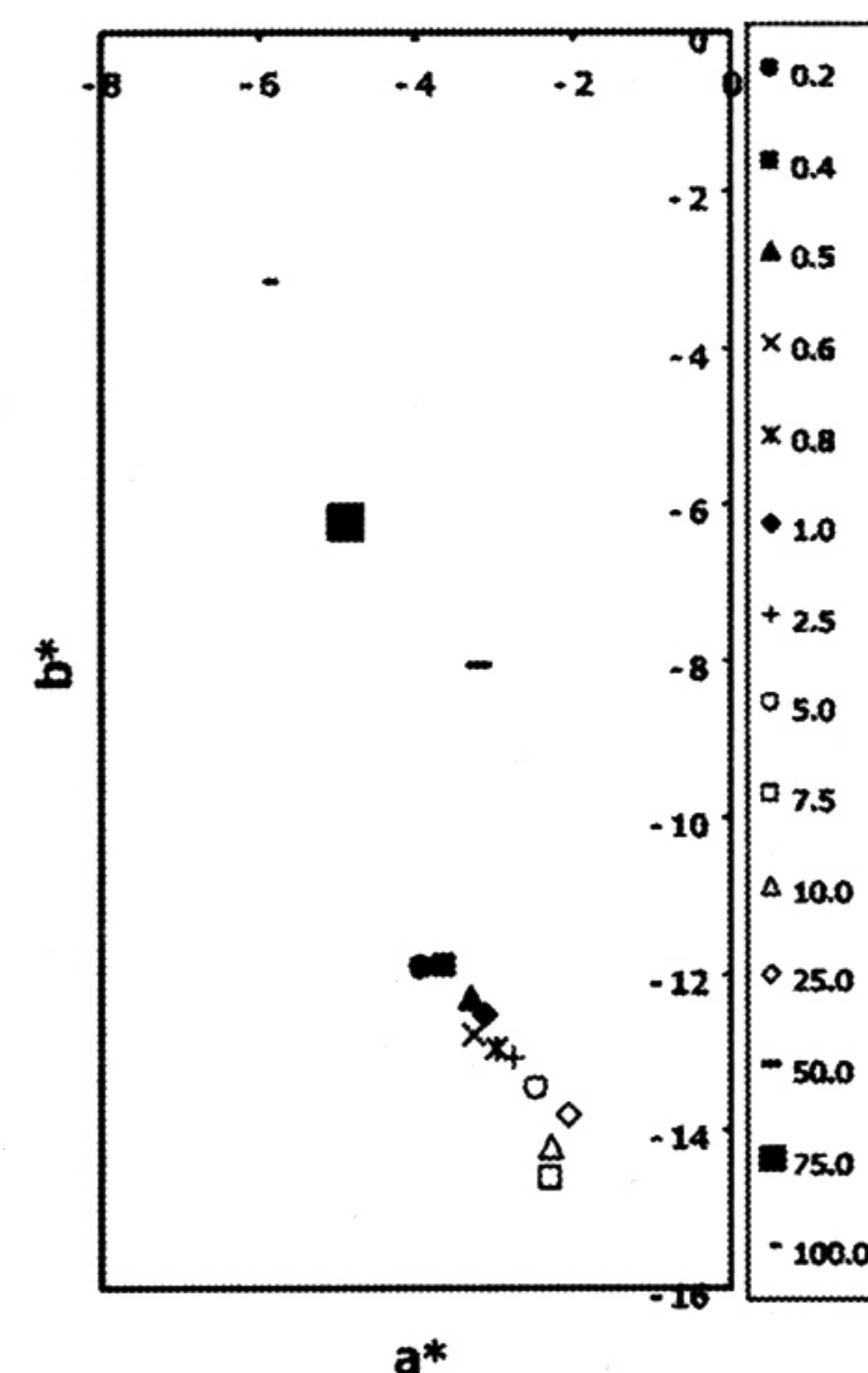


Fig.2. The a^*b^* chromaticity of dyed cotton with crushed dry leaf of natural indigo plant in the dye bath containing sodium hydrosulfite of various concentrations.

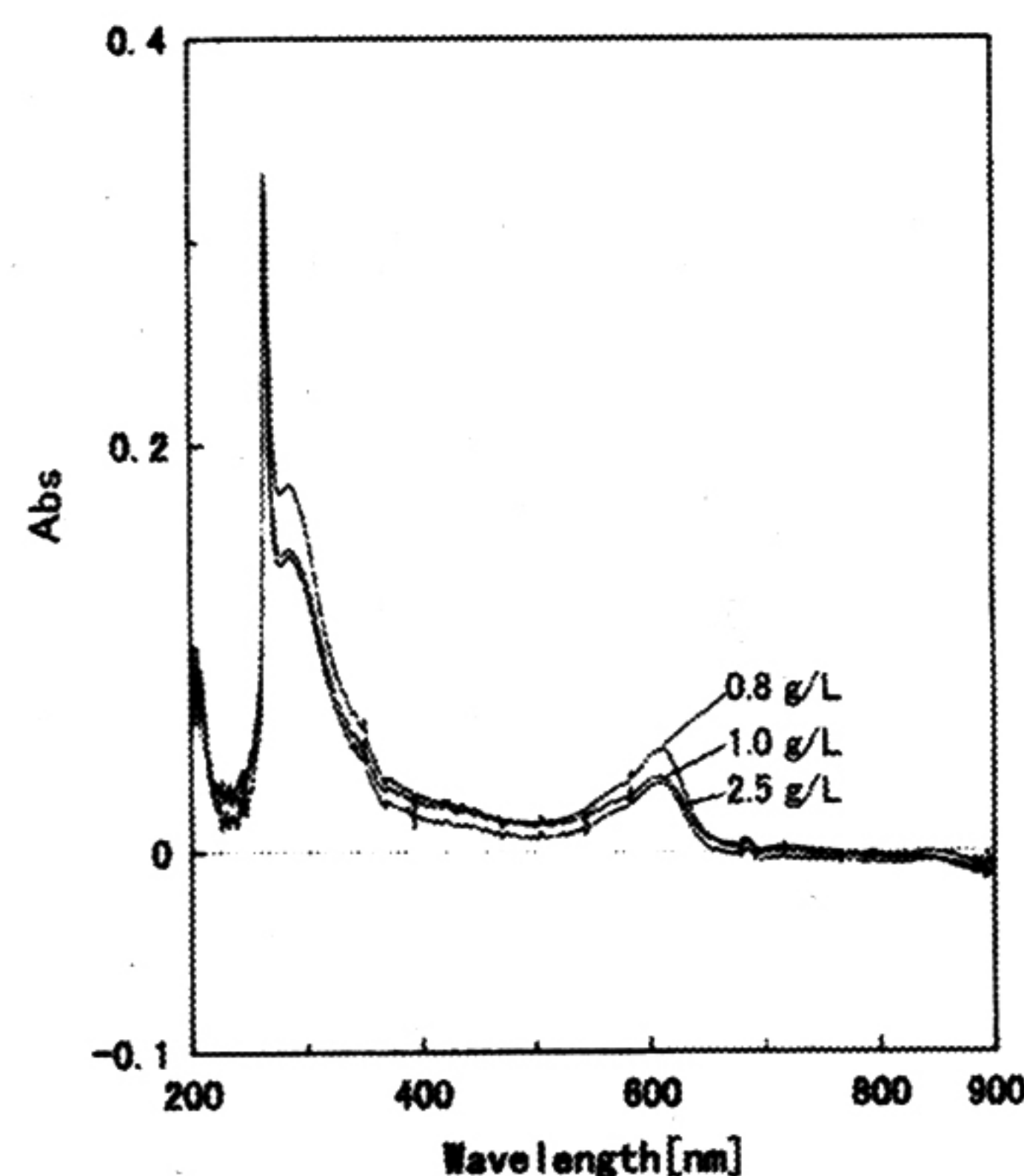


Fig.3-1. Absorption spectra of the extract from the dyed cotton in the dye bath contained sodium hydrosulfite of various concentrations.

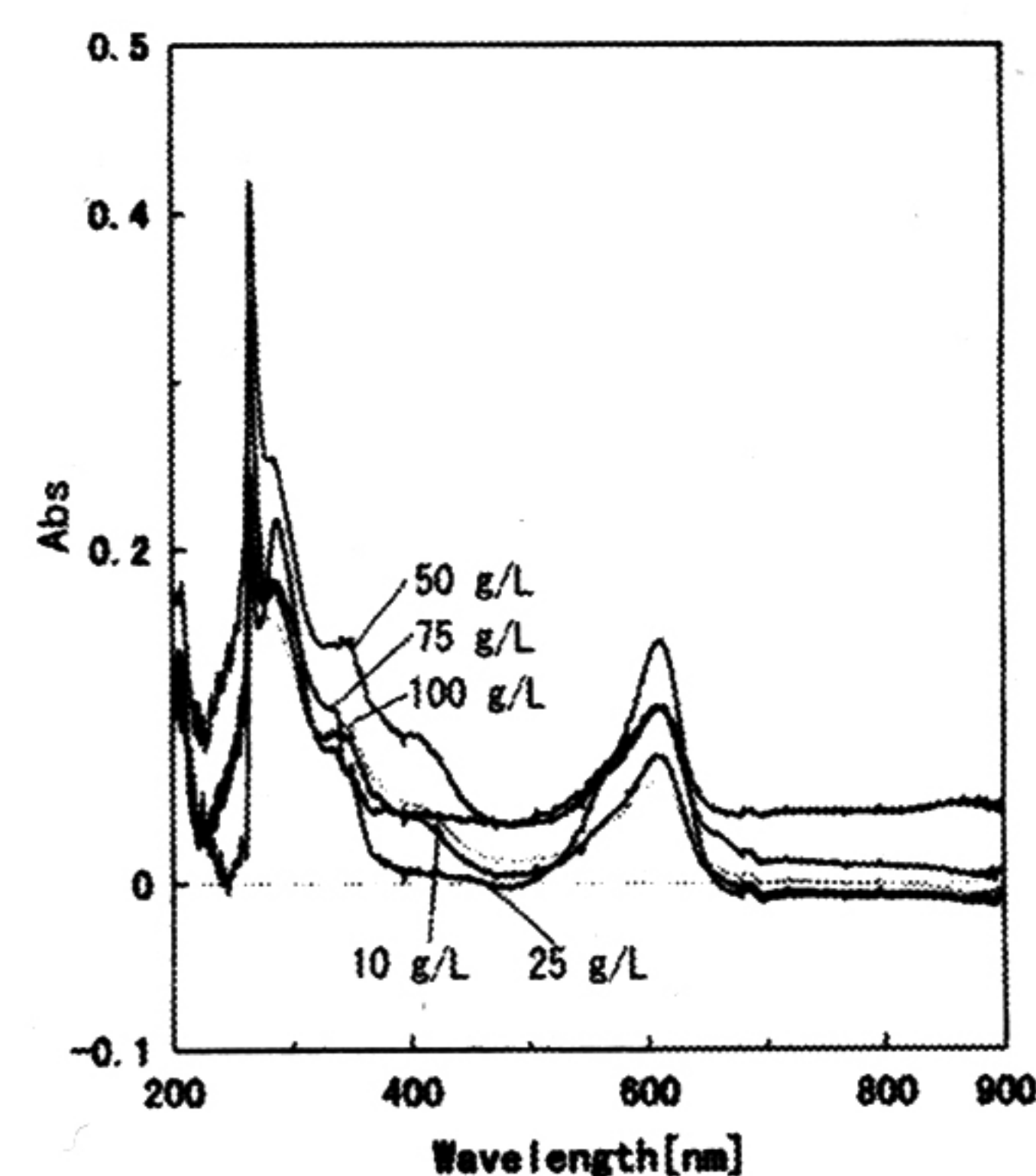


Fig.3-2. Absorption spectra of the extract from the dyed cotton in the dye bath contained sodium hydrosulfite of various concentrations.

料から、染料をN,N-ジメチルホルムアミドで抽出し、抽出液の吸収スペクトルを測定した結果をFig.3に示した。

ハイドロ濃度が0.8～25g/Lの範囲では純粋なインジゴの吸収スペクトル曲線を示す。

50～100g/Lでは380～400nm付近の吸収が高くなり、染色物は緑色がかかることが明らかになった。そこで染色物が青色を示すハイドロ濃度範囲の1.0g/Lを以後の実験で用いることとした。

(2) アルカリ剤水酸化ナトリウム濃度が染着に及ぼす影響

微粉碎タデアイ(粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$) 0.5gに2.0倍のロート油を加えて泥状に練り、水酸化ナトリウム(濃度: 0.04～1.0g/L)および蒸留水を加え分散した。さらにハイドロ(濃度: 1.0g/L)を加え、浴比1:100とした。染液を50℃で30分間放置した後、綿布0.1gを投入し、30分間染色した。3.(1)と同様に空気酸化、水洗、乾燥を行った。

発酵建てを行なう場合、還元菌で藍液を還元状態に変化させるにはpHが10.8前後、温度25℃前後が望ましいとされている¹⁾。水酸化ナトリウム濃度と染浴pHの関係を調べた結果(Fig.4)が示すように、水酸化ナトリウム濃度0.04～0.20g/LではpH10以下であり、10以上のpHにするためには0.4g/L以上の水酸化ナトリウム濃度が必要である。

染浴中の水酸化ナトリウム濃度を変化させて染色した各試料のK/S値と水酸化ナトリウム濃度の関係を示したFig.5をみると、K/S値が最大となる濃度は0.6g/Lであり、それ以上の水酸化ナトリウム濃度では、K/S値が減少した。これらの染色物の色質指数 a^* 、 b^* 値の測定結果(Fig.6)から、青色を示す水酸化ナトリウム濃度は0.4g/L以上のときであることがわかる。アルカリ濃度が高くなると染色物は青紫色となる。以上の結果から、適切な水酸化ナトリウム濃度は0.4～0.6g/Lである。

(3) 浴比が染色に及ぼす影響

微粉碎タデアイ(粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$) 0.5gにロート油を加えて泥状に練り、水酸化ナトリウム(濃度: 0.6g/L)および蒸留水を加え分散した。さらにハイドロ(濃度: 1.0g/L)を加え、浴比1:100～500に調整した。染液を50℃で30分間放置した後、綿布0.1gを投入し、30分間染色した。3.(1)と同様に空気酸化、水洗、乾燥を行った。

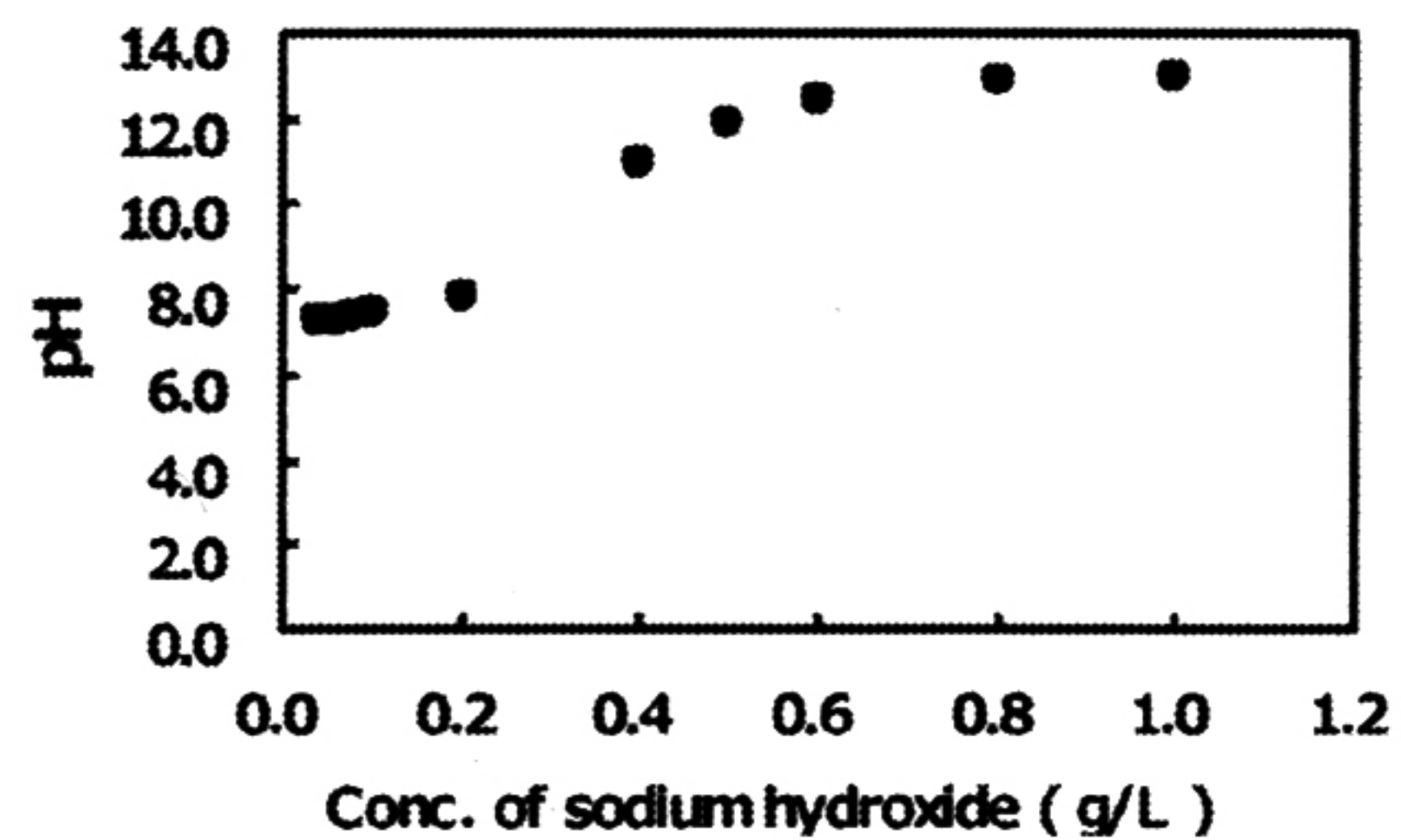


Fig.4. Relation between concentration of sodium hydroxide and pH in the dye bath.
(The concentration of sodium hydrosulfite : 1 g/L)

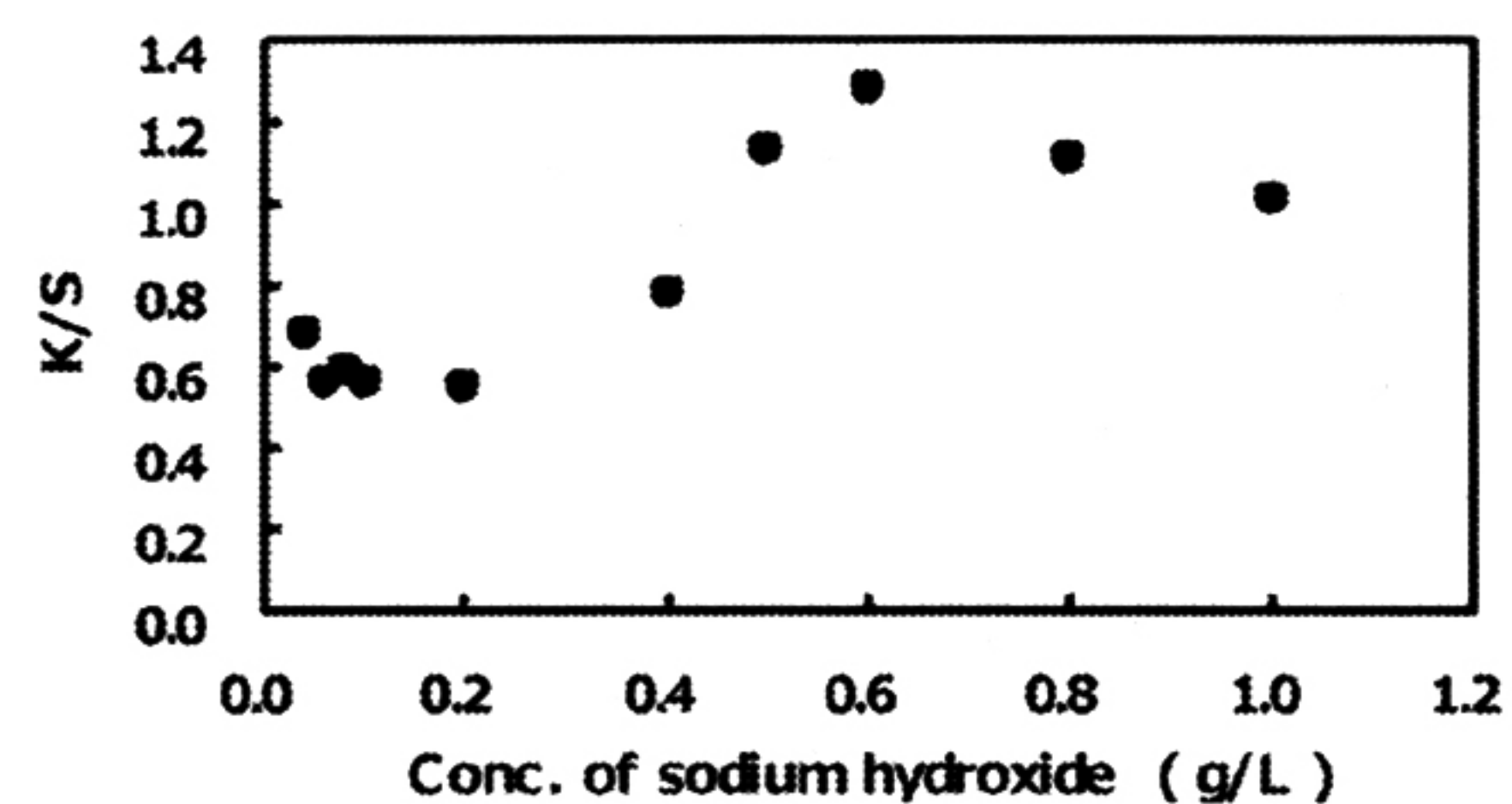


Fig.5. The K/S value of dyed cotton with dry leaf of dry natural indigo plant in the dye bath containing sodium hydroxide of various concentrations.
(The concentration of sodium hydrosulfite: 1 g/L)

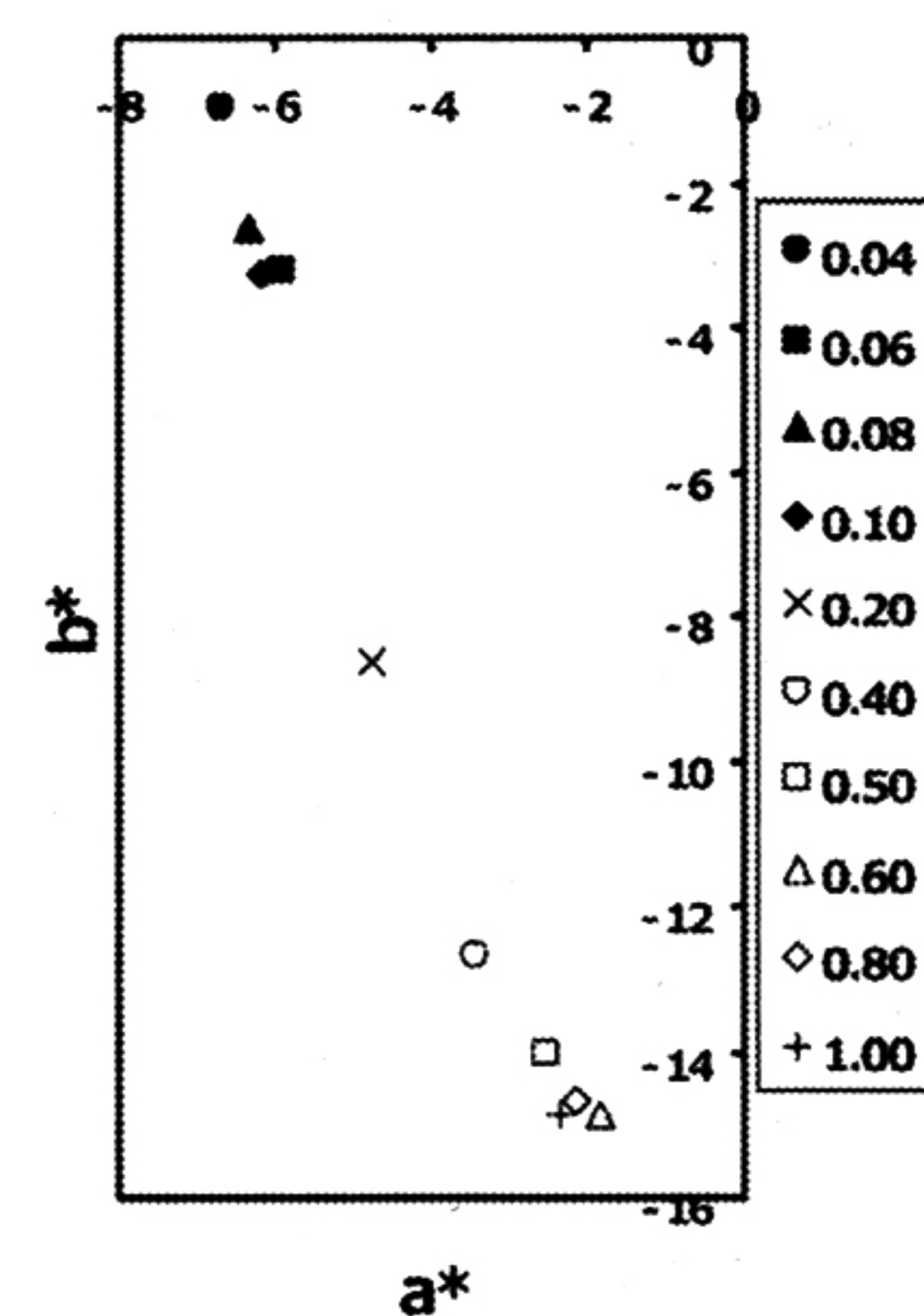


Fig.6. The a^*b^* chromaticity of dyed cotton with dry leaf of natural indigo plant in the dye bath containing sodium hydroxide of various concentrations.

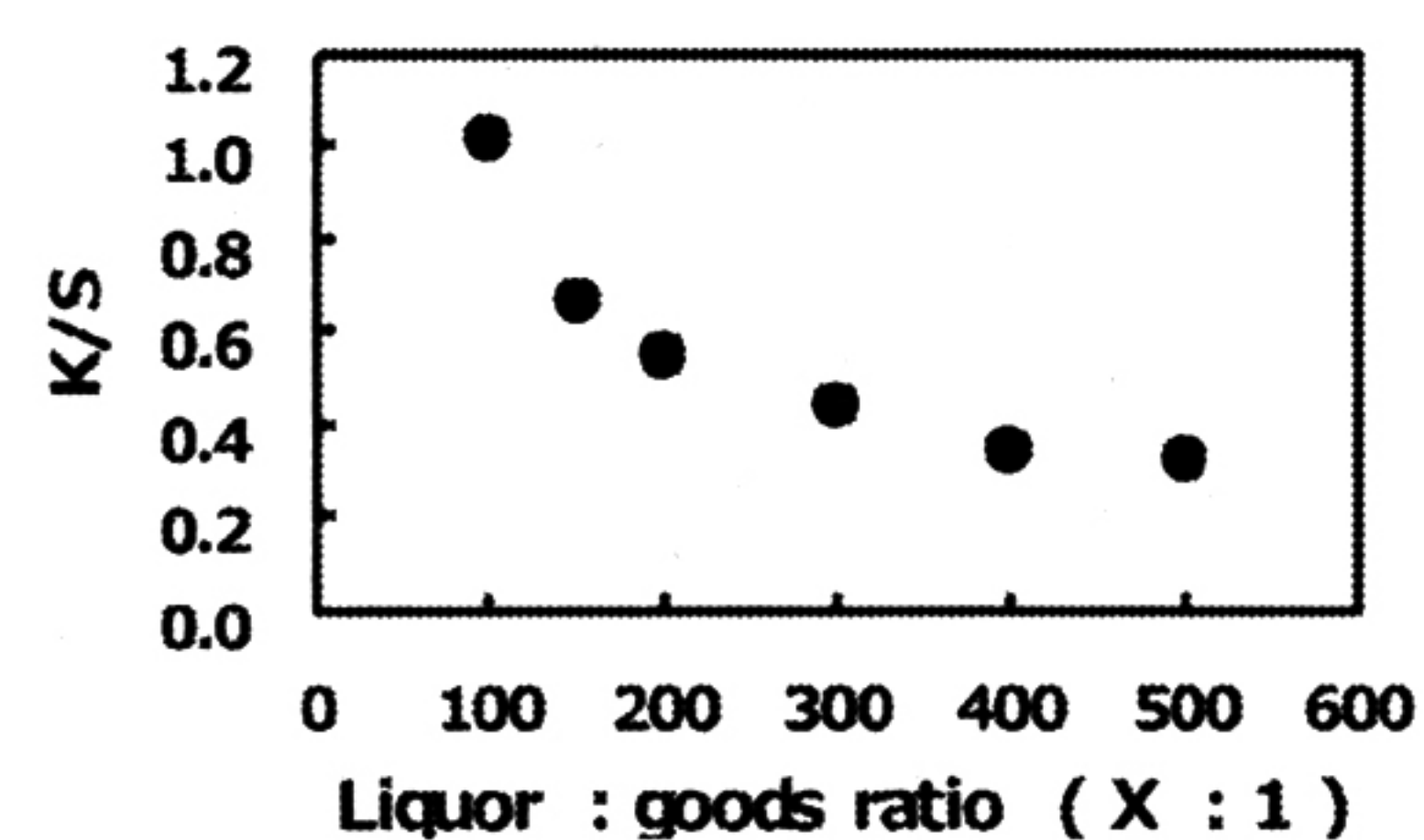


Fig.7. Relation between liquor : goods ratio and K/S value of dyed cotton with dry leaf of natural indigo plant.

浴比と各染色試料の K/S 値の測定結果の関係を Fig.7 に示した。浴比が増すに従い K/S 値が減少した。調べた浴比の中で最も低い浴比である 1:100 の場合、染液の粘度が高すぎて染色しにくいので、今後は浴比 1:150 ~ 200 の範囲で染色を行なうことにした。

(4) 乾燥藍葉粒子の大きさが染色に及ぼす影響

乾燥藍葉の各種粉碎粒子 (粒径 $\leq 45 \mu m$, $\leq 75 \mu m$, $\leq 125 \mu m$, $\leq 250 \mu m$) 0.5g に 2.0 倍のロート油を加えて泥状に練り、蒸留水および水酸化ナトリウム (濃度: 0.6g/L) を加え分散させた。さらにハイドロ (濃度: 1.0 g/L) を加え、浴比 1:150、常温 (24℃) で 30 分放置した後、綿布 0.1g を投入し 30 分間染色した。3.(1) と同様に空気酸化、水洗、乾燥を行なった。

染色に用いた藍葉粒子の大きさと染色試料の K/S 値の関係を Fig.8 に示した。藍草粒子の大きさは K/S 値に影響を与えないことが明らかである。

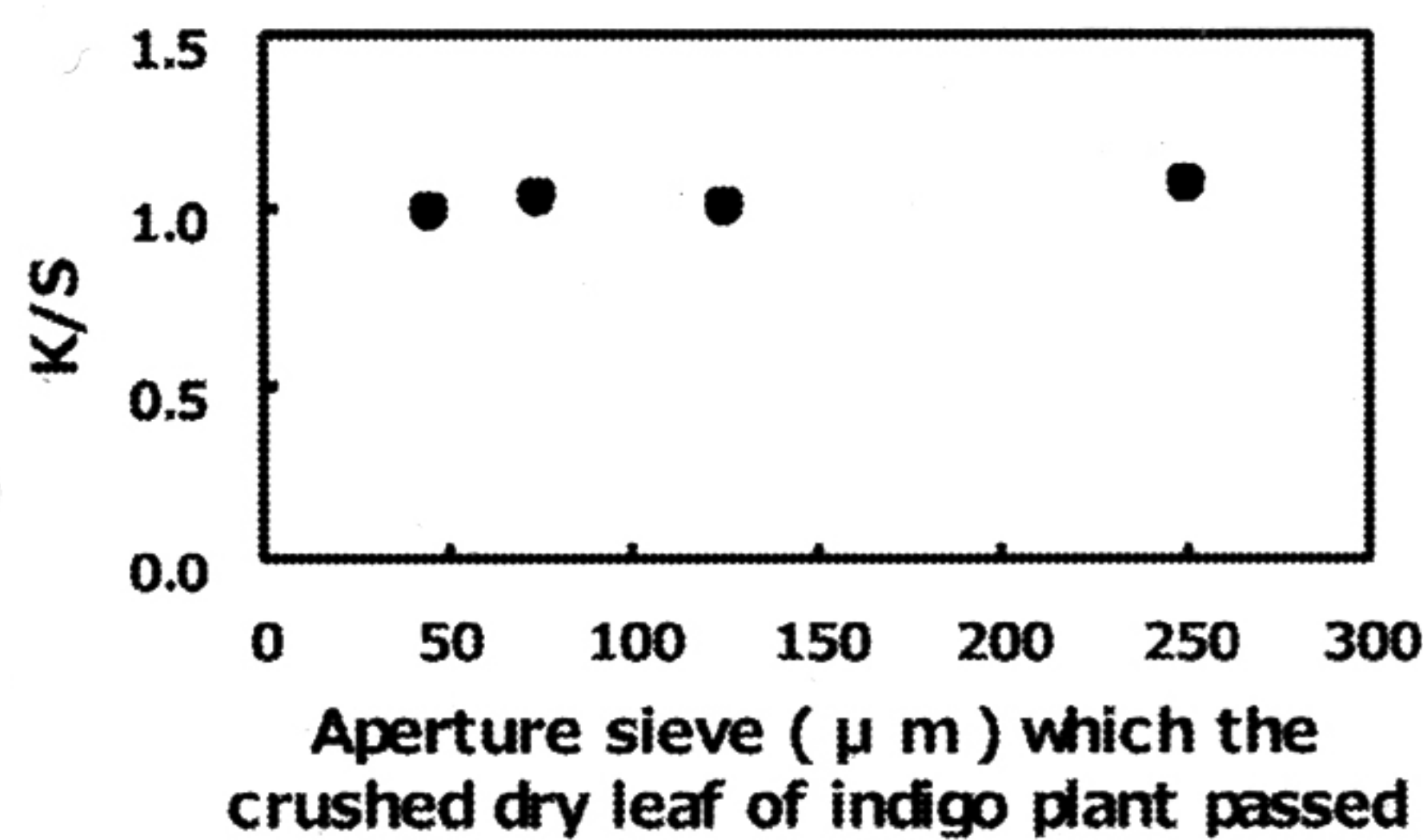


Fig.8. Relation between the particle size of the crushed leaf of indigo plant and K/S value of dyed cotton.

(5) 染色時間が染色に及ぼす影響

綿布 0.1g に対し、乾燥藍葉の粉碎粒子 (粒径 $\leq 45 \mu m$) 0.5g を用い、水酸化ナトリウム濃度 0.6g/L、ハイドロ濃度 1.0g/L、浴比 1:200、50℃ で 5 ~ 60 分間染色した。各染色試料と染色時間の関係を Fig.9 に示した。K/S 値は 10 分でほぼ一定になった。

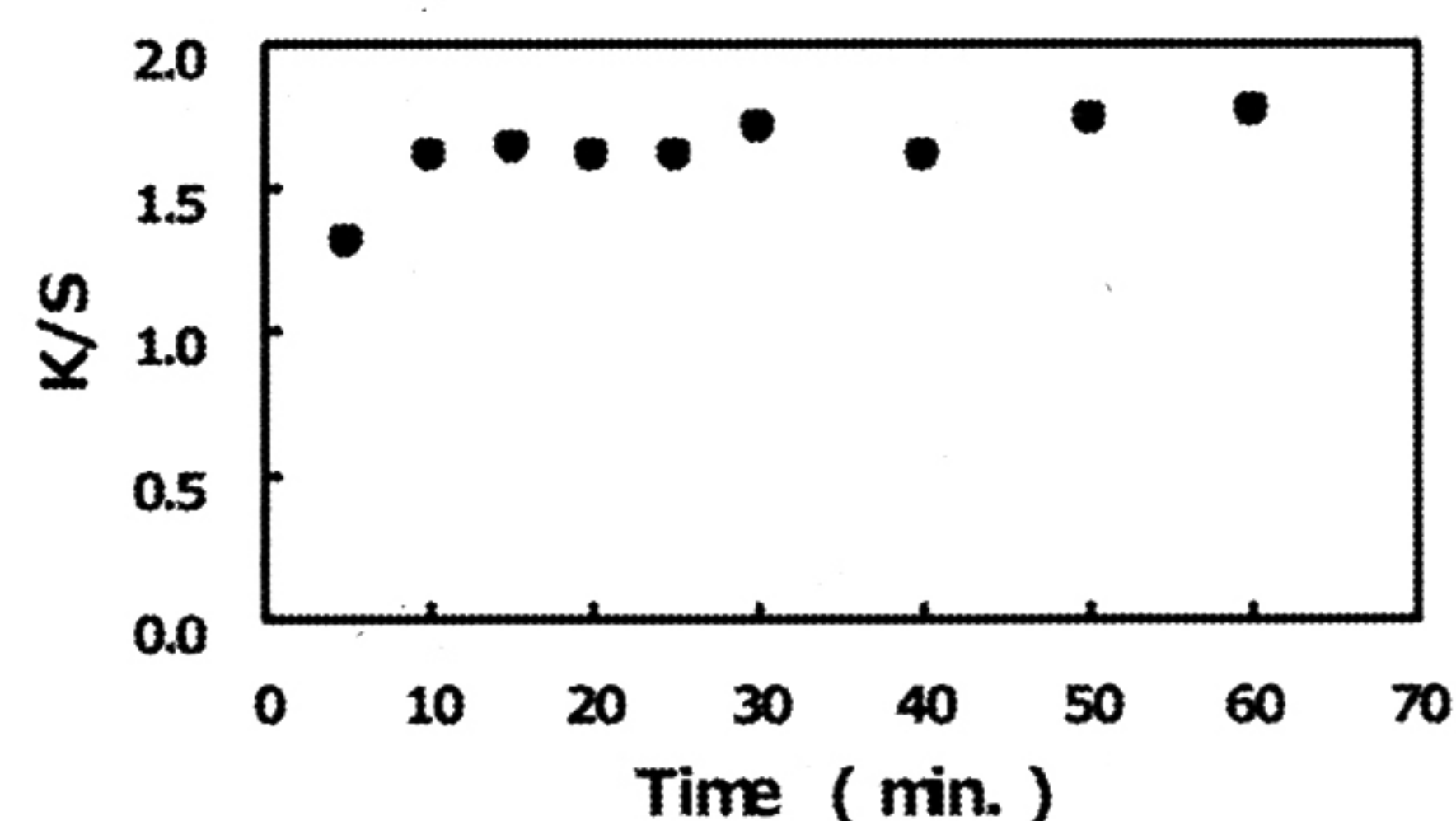


Fig.9. Relation between time of dyeing and K/S value of dyed cotton with dry leaf of natural indigo plant.

(6) 染浴温度が染色に及ぼす影響

綿布 0.1g に対し、乾燥藍葉の粉碎粒子 (粒径 $\leq 45 \mu m$) 0.5g を用い、水酸化ナトリウム濃度 0.6g/L、ハイドロ濃度 1.0g/L、浴比 1 : 200 で常温 (24℃), 30, 40, 50, 60℃ で 30 分間染色した。染色温度と各染色試料の K/S 値の測定結果の関係を Fig.10 に示した。また、それらの染色試料の色質指数 a^* 、 b^* 値の測定結果を Fig.11 に示した。

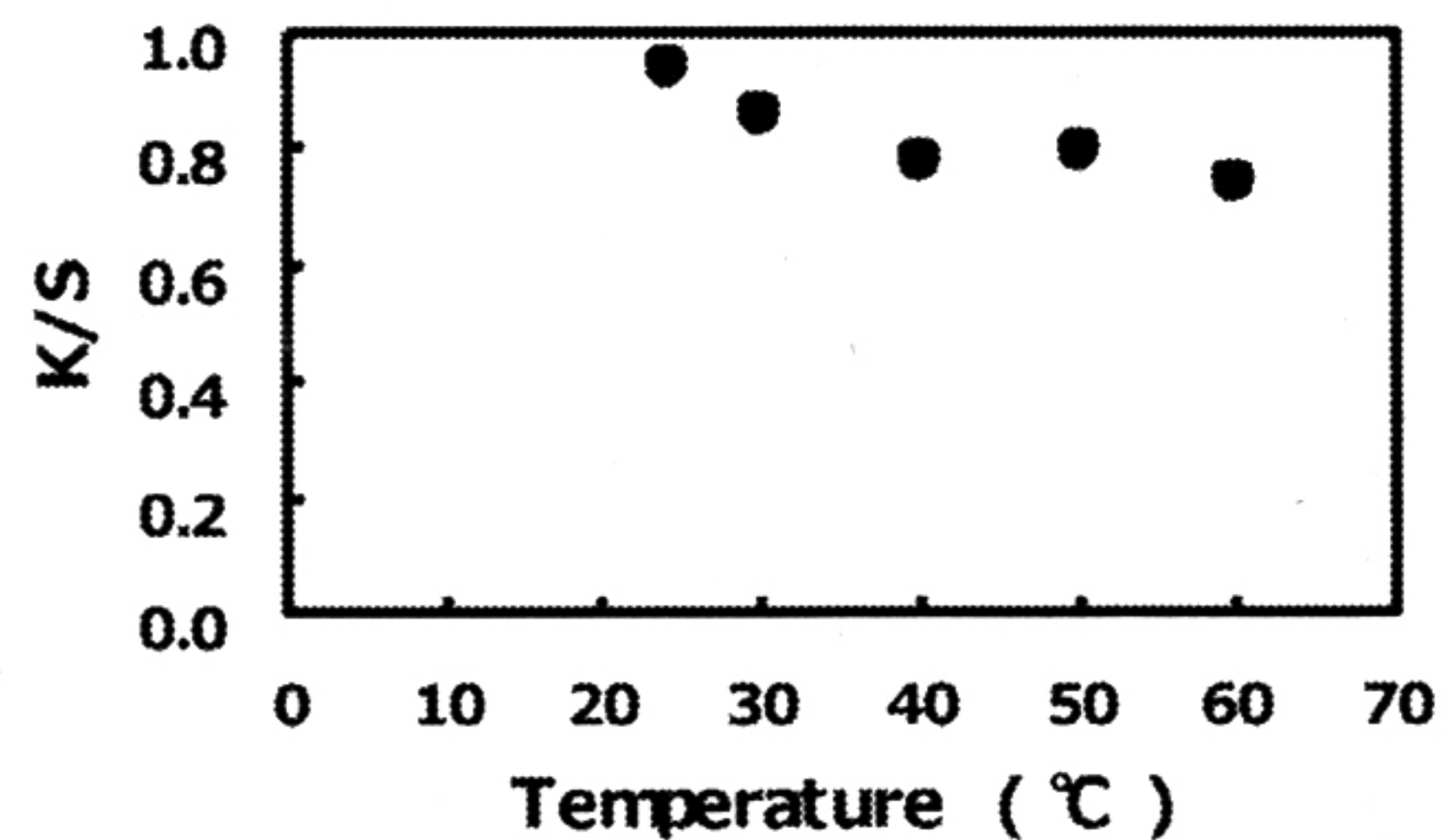


Fig.10. Relation between the dyeing temperature and K/S value of dyed cotton with dry leaf of natural indigo plant.

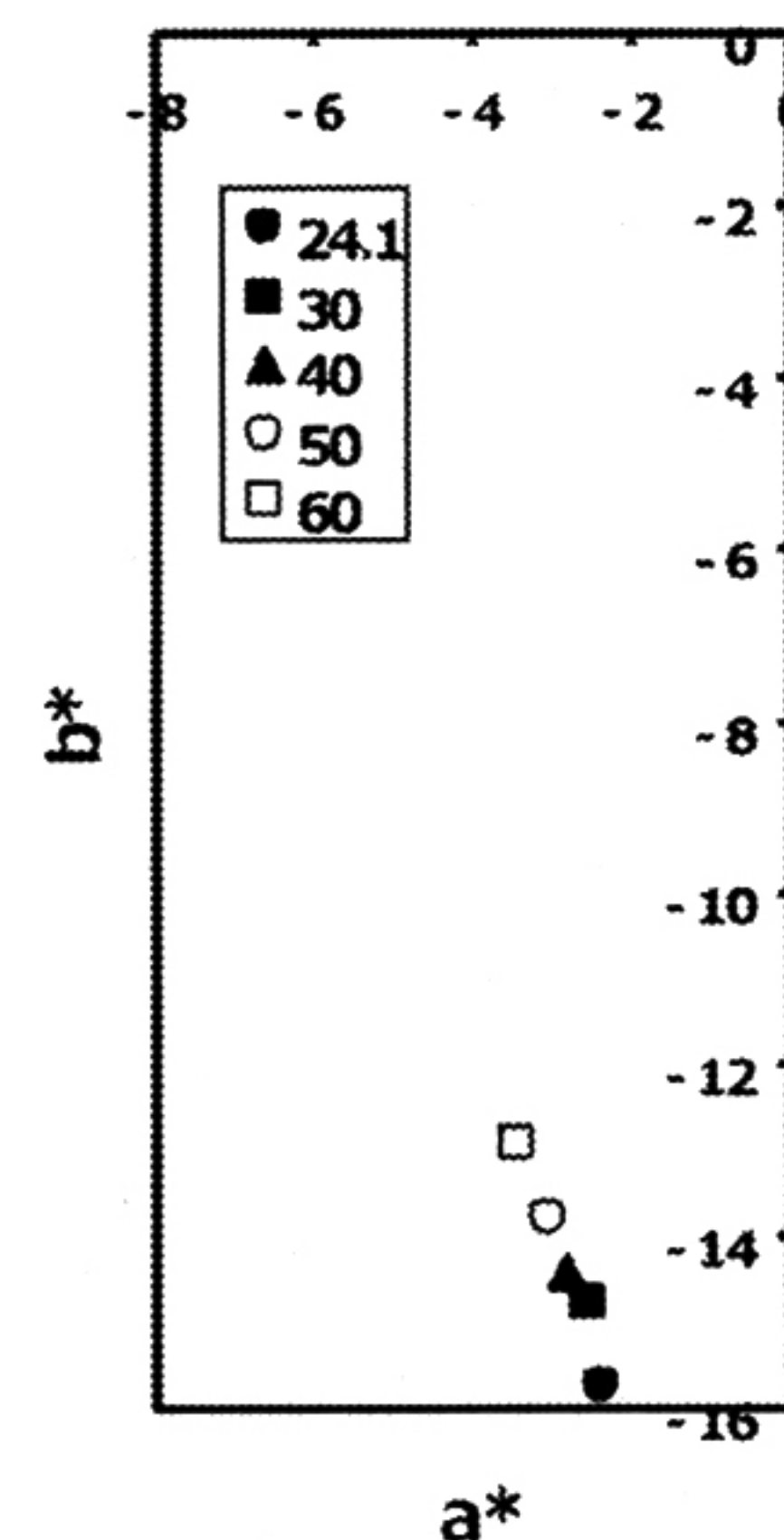


Fig.11. The a^*b^* chromaticity of dyed cotton with leaf of dry natural indigo plant at various dyeing temperatures.

K/S 値は染浴温度の上昇とともに若干減少傾向にある。また、染色物の色相は、染浴温度の上昇と共に僅かに青緑味が増し、彩度が減少した。

(7) 繰り返し染色の効果

乾燥藍葉の粉碎粒子 (粒径 $\leq 45 \mu m$) 0.5g を用い、2.0 倍の温湯 1 mL を加えて泥状に練り、水酸化ナトリウム (濃度: 0.6g/L) および蒸留水を加え (浴比 1 : 150) 分散させた。さらにハイドロ (濃度: 2.5g/L) を加え、40℃ で 30 分間放置した後、綿布 0.1g を

投入し10分間染色した。染色後、空気酸化、水洗、乾燥を行なった。上記の操作を1～6回繰り返し、染色回数が染着量に及ぼす影響を検討した。

結果を Fig.12 に示した。染色回数の増加に伴い K/S 値は直線的に増加した。

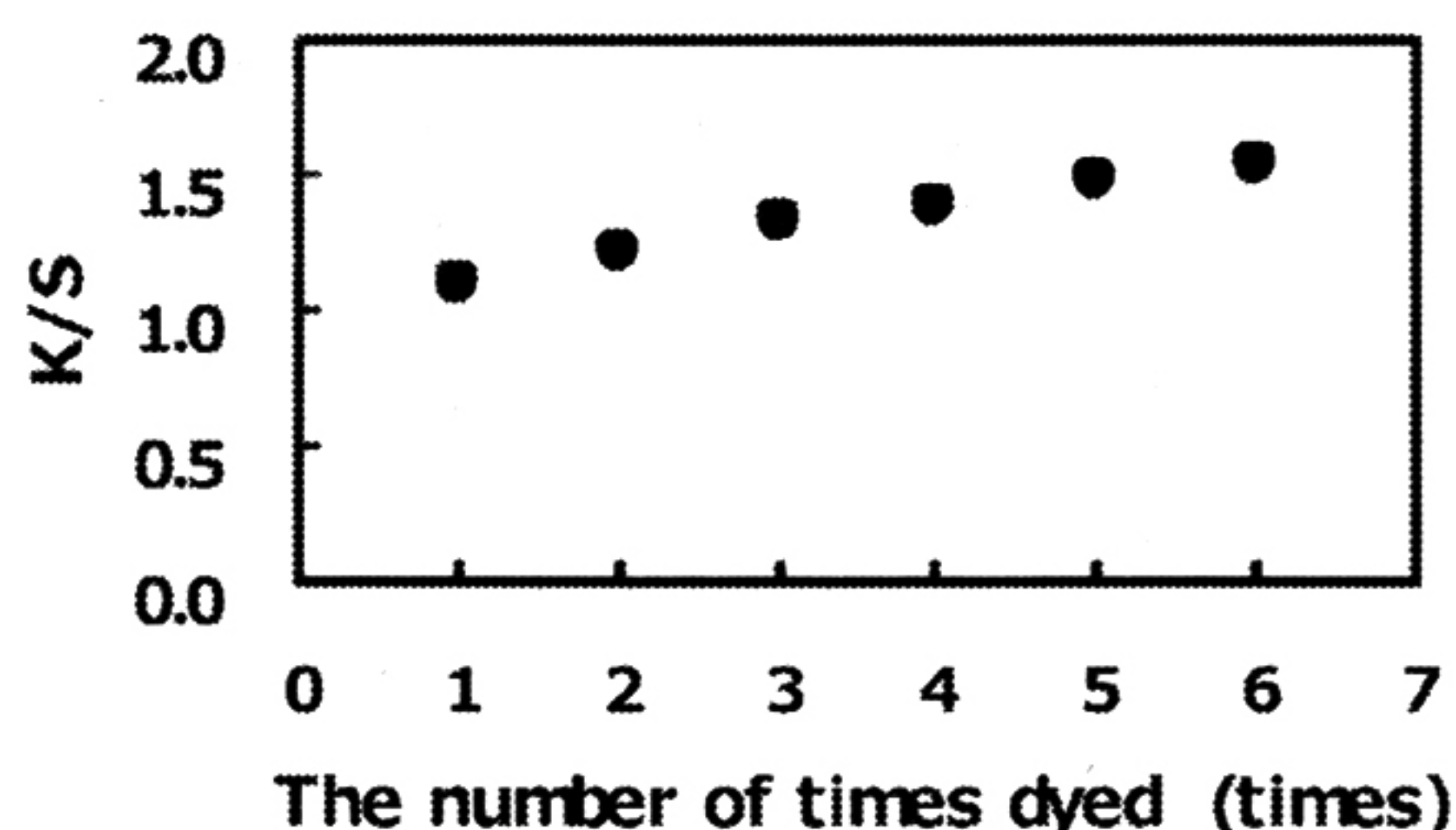


Fig.12. Relation between the number of times dyed and K/S value of dyed cotton with dry leaf of natural indigo plant.

(8) カチオン化処理の影響

乾燥藍葉の粉碎粒子 (粒径 $45 \mu\text{m}$) 0.5g を用い、水酸化ナトリウム濃度 0.6g/L、ヒドロキ濃度 1.0g/L、浴比 1:200、50℃ でカチオン化処理を施した綿布 0.1g を 5～60 分間染色した。染色後、空気酸化 30 分、水洗、乾燥を行なった。未処理の綿布も同様に染色した。各染色試料の K/S 値を求め、カチオン化処理の影響を検討した。得られた結果を Fig. 13, 14 に示した。

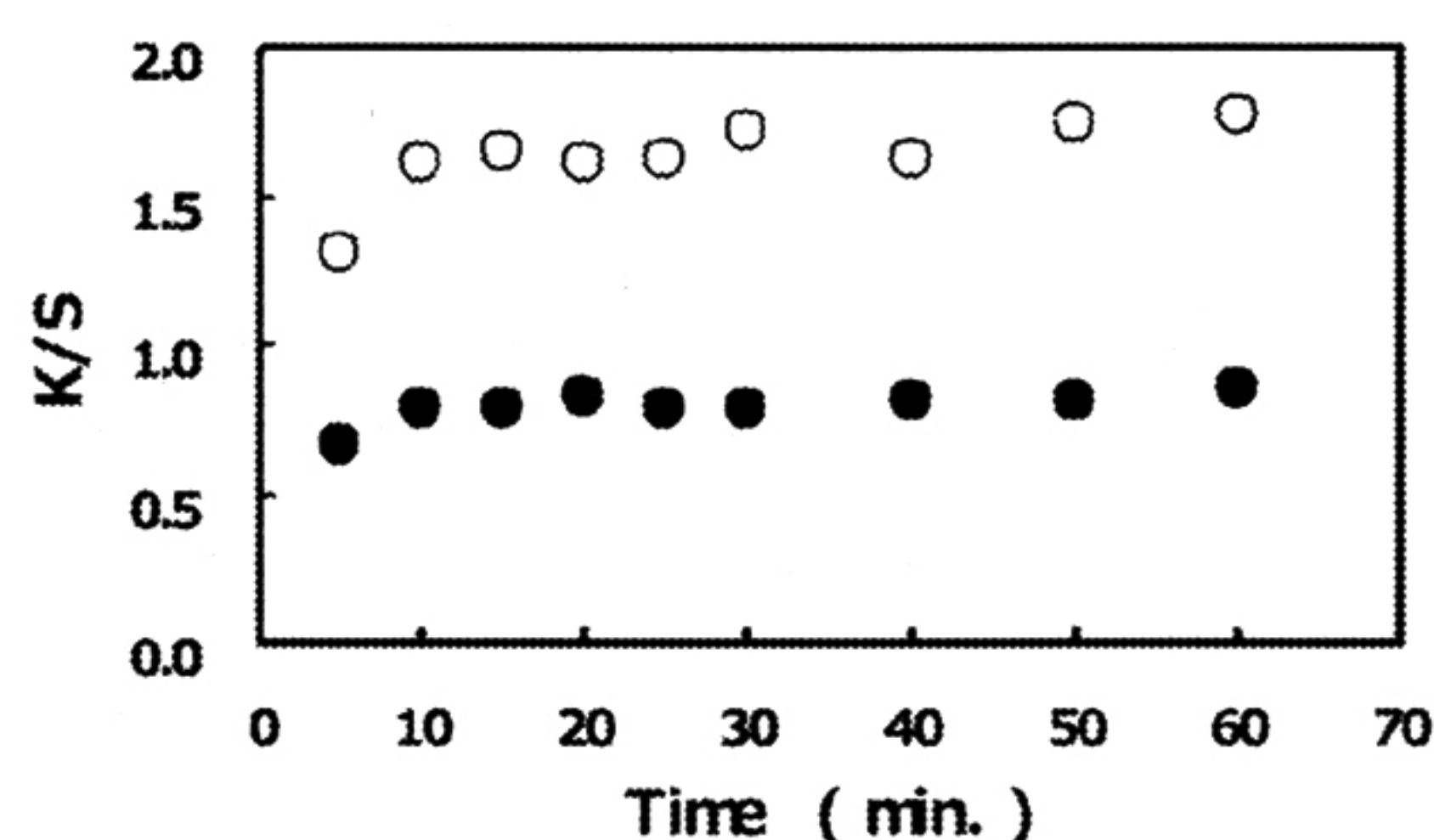


Fig.13. Relation between time of dyeing and K/S value dyed cotton with dry leaf of natural indigo plant. (○: cotton treated with a cationic agent, ●: untreated cotton)

綿布のカチオン化前処理により K/S 値は約 2 倍に増加し、染色物の色相は僅かに青緑色がかかり、彩度が低下した。

以前に著者らは各種天然染料を用いた綿布の染色でも、カチオン化前処理が有効であり、カチオン化前処理した場合には染色物の吸収スペクトルが長波長側に移動することを報告した²⁾。本実験により、藍を用いた染色でも同様の結果が得られたことになる。

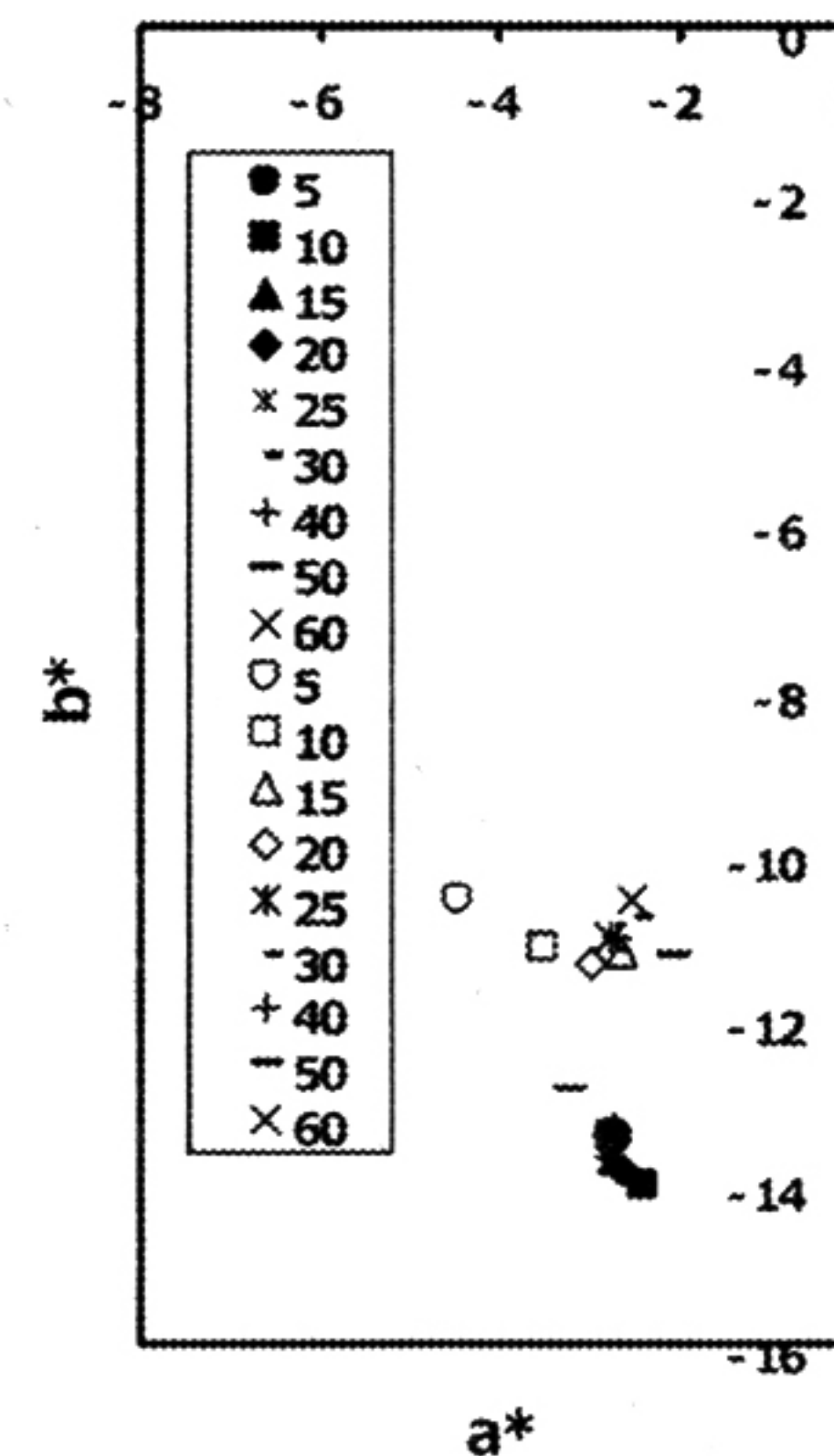


Fig.14. The a*b* chromaticity of cotton treated with a cationic agent and untreated cotton. (Both cottons have been dyed with dry leaf of natural indigo plant.) (○, □, △...: treated with a cationic agent, ●, ■, ▲...: untreated cotton)

3. 結論

藍草に含まれるインジゴをすくもや沈殿藍に加工しないで、乾燥藍葉を粉碎して染色に用いる方法を検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 乾燥藍葉粉末の粒子は $\leq 250 \mu\text{m}$ の範囲内では染着量や染色物の色相に大きな影響を与えない。
- 2) アルカリ・還元浴作製には、水酸化ナトリウム濃度 0.4～0.6g/L、ヒドロキ濃度 1.0g/L が適切である。
- 3) 染色時間 10 分間で染着量はほぼ一定になる。
- 4) 染色温度の上昇と共に K/S 値は僅かに減少する傾向にある。
- 5) 染色回数の増加に従い、染着量はほぼ直線的に増加した。
- 6) 綿布のカチオン化処理により、K/S 値は約 2 倍に増加した。

以上の結果より、乾燥藍葉を粉碎して染色に用いることが可能であり、藍製造工程を簡略化できることが明らかになった。

本報告は化学建てであり、今後は発酵建てでの乾燥藍葉の染色の有効性を検討する必要がある。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 課題番号 22500720 [平成 23 年度]) により行なった。

引用文献

- 1) 小橋川順一, “沖縄島々の藍と染色” 染織と生活社, 2004, p.132-133
- 2) 道明美保子, 有賀薫, 横山早美, 清水慶昭, 木村光雄, 天然染料による簡便染色法とそれによるカラートライアングルの作成, 日本家政学会誌, 2011, vol.62, no.3, p.189-195