

バナジウム媒染による繊維の濃黒色化に関する研究（第2報）

上垣 良信・渡辺 誠・尾形 正岐・小泉 雅子*・長谷川達也*

Dyeing of Fibers for Deep Black with Vanadium Mordanting (2nd Report)

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

要 約

植物染料による染色の多くは染色の固着性能や発色のために媒染技術が必要であり、染色において最も大きな課題は黒色の深みである。そこで我々は鉄や銅と同じ遷移元素であるバナジウムに注目し、4 価のバナジウム化合物である硫酸バナジルでウールを先媒染し、没食子酸で染色する方法が染色コストや環境負荷の観点からも濃黒色染色に有効であることを示した。さらにこの濃黒色は、耐光堅ろう度が 4 級以上を示した。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。本研究では、タンニンの構成成分である没食子酸を多く含む植物染料五倍子を用いて黒色染色を試みた。バナジウム媒染時に加熱し、さらに染色時における五倍子濃度を 50%owf 以上とすることで濃黒色が得られた。染色後のウール糸は伸び率が若干低下したが、引張強度は染色前と変わらず製織可能な強度を有していた。バナジウム媒染による五倍子染色においても、没食子酸染色同様、高い耐光堅ろう度を得ることができた。五倍子濃度 50%owf で染色したウール糸を用いて製品開発を行った。

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。色素成分はタンニン類、アントラキノン、ジヒドロピランに大別される。タンニン類として五倍子、アントラキノンとして六葉茜、ジヒドロピランとしてログウッドが有名である¹⁾。これらの植物染料は繊維に染着しにくいものが多いため、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ず、得られる発色は淡色系が多いのが現状である。また、これらの色相や色彩はほとんどが赤や茶系統の色で、黒色系となる組み合わせは稀少である。

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¹⁾²⁾。特にクロムを媒染剤として用いると濃い黒色を発色させるが、毒性の問題から現在は使われなくなった³⁾。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⁴⁾。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の必要性が伺える。

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注目した。そして、4 価のバナジウム化合物である硫酸バナジルで媒染したウールをタンニンの構成成分である没食子酸で染色すると高い耐光堅ろう度で濃黒色な染色が可能であることを見いだした⁵⁾。染料として用いた没食子酸は五倍子から作られるタンニン酸を精製した試薬であった。第2報では、没食子酸を含有する植物染料（五倍子）で濃黒色染色となる最適な条件を探り、これらの色相・色彩および堅ろう度について検討した。五倍子は 50~70%のタンニンを含み、生薬でもあり医薬品として広く使用されるばかりでなく、医薬用外でも重要である⁷⁾⁸⁾⁹⁾。最適条件における五倍子染色後の糸について、製織に耐えうる強度を有しているか調べ、試作開発を行った。また、媒染処理において生じる排水についてバナジウム濃度および水生毒性を調べた。

2. 実験方法

2-1 媒染方法

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））および硫酸第一鉄（（株）守随彦太郎商店）を 5mM に調製し、媒染剤溶液とした。ウール糸（2/32）10g を先に調製した媒染剤溶液で媒染（浴比 1:20, 100℃, 1 時間）を行った。

* 山梨県環境科学研究所

2-2 染色方法

媒染後、没食子酸（関東化学(株)）および植物染料の五倍子（藍熊染料(株)）で染色した。没食子酸は 25%owf の染液とし、五倍子は 25, 50, 100%owf の染液とした。染色は小型の回転式ポット染色試験機である MINI COLOUR（(株)テクサム技研）を用いた（浴比 1:20, 100℃, 1 時間）。

2-3 色相・色彩評価

染色後におけるウールの色相や色彩は、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*表色系における a*および b*で評価した。

2-4 媒染処理後および染色後のバナジウム濃度

ウール10gを硫酸バナジル溶液で媒染（5mM, 浴比 1:20, 100℃, 1時間）した後の排水、および硫酸バナジル溶液で媒染した後、五倍子で染色（50%owf, 浴比1:20, 100℃, 1時間）した後の排水をそれぞれ40mLサンプリングした。これらの排水中におけるバナジウム量について、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES, ULTIMA 760, HORIBA製）を用いて定量した（n=3）。測定波長は309.311nmとした。

2-5 魚類による硫酸バナジルの毒性試験

硫酸バナジルの毒性試験は試験生物をヒメダカとし、止水式において48時間実施した。0.05, 0.5, 5.0, 50および500 mg/Lに調整した各5L試験区に、それぞれ7尾を放流した。48時間半数致死濃度（48hr LC₅₀）を算出した。

2-6 染色前後のウール糸物性評価

硫酸バナジル溶液で媒染（5mM, 浴比 1:20, 100℃, 1時間）した後、五倍子で染色（50%owf, 浴比 1:20, 100℃, 1 時間）した濃黒色のウール糸（2/32）について引張強度および伸び率について測定した。測定は JIS L 1013 に準拠し、つかみ間隔 200mm, 引張速度は 200mm/min とした。対照として未処理のウール糸を用いた。

2-7 堅ろう度試験

染色後の試験糸における各種堅ろう度試験については、以下の JIS 法に準じて実施した。

洗濯堅ろう度 : JIS L 0844

汗堅ろう度 : JIS L 0848

ドライクリーニング堅ろう度 : JIS L 0860

摩擦堅ろう度 : JIS L 0849

耐光堅ろう度 : JIS L 0843 (A 法, 第 3 露光法)

これらにおける変退色の判定は JIS L 0801 (10.の a) 視感法で行った。

2-8 試作

硫酸バナジル溶液で媒染（5mM, 浴比 1:20, 100℃, 1 時間）した後、五倍子で染色（50%owf, 浴比 1:20, 100℃, 1 時間）した濃黒色のウール糸（2/32）およびシルク糸（21 中/6）を緯糸に用いてストール・ネクタイ等の試作品を作製した。また、緯糸用の糸としては、黒色ウール糸、五倍子濃度を 25%owf で緑色に染色したウール糸、未処理の白色ウール糸をアレンジワインダー（(株)片山商店, 村田機械(株)）を用いて任意の長さに繋ぎ合わせた糸も用意した。

3. 結果および考察

3-1 染色結果と色相・色彩評価

図 1 に五倍子染色におけるバナジウム媒染と鉄媒染の比較結果を示す。硫酸バナジルおよび硫酸第一鉄による媒染剤溶液濃度は全て 5mM で統一した。第 1 報⁵⁾の成果より、バナジウム媒染—没食子酸染色が最も濃黒色となることを示し、25%owf で没食子酸染色しても濃黒色を呈した（図 1 の b）。しかしながら 25%owf で五倍子染色を行うと緑色系に染まった（図 1 の c）。植物染料で濃い緑色を出すことも困難であるため^{10) 11)}、バナジウム媒染を緑系統の染色に利用する新規性もあると考えられ、これは今後の検討課題とした。没食子酸はタンニンの構成成分であり、五倍子はタンニンを 50~70%含有すると言われている⁸⁾。そこで、五倍子濃度を 2 倍の 50%owf にして染色した結果（図 1 の d）、濃黒色となった。対照とした鉄媒染では茶系色（図 1 の e）で、黒色にならなかったため、バナジウム媒染の黒色染色への有効性が示された。また、100%owf とした五倍子染色（図 1 の f）は 50%owf での染色と同程度の濃さが得られたため、染色でのコストおよび排水への影響を考慮して 50%owf が五倍子濃度として適当であることが明らかとなった。



図 1 五倍子染色におけるバナジウム媒染と鉄媒染の比較

a) 未処理

b) 硫酸バナジル 5mM, 没食子 25%owf

c) 硫酸バナジル 5mM, 五倍子 25%owf

d) 硫酸バナジル 5mM, 五倍子 50%owf

e) 硫酸鉄 5mM, 五倍子 50%owf

f) 硫酸バナジル 5mM, 五倍子 100%owf

g) 硫酸鉄 5mM, 五倍子 100%owf

図2にバナジウム媒染および鉄媒染における五倍子染色後の色度図を示し、図3にL*値を示す。a)~g)は図1のサンプルa)~g)に対応している。図2は原点に近い程、彩度が低いことを示し、彩度が低く図3のL*値が低いほど深みのある黒色であることを示す。鉄媒染では50%owfより五倍子濃度を高くして染色しても、それ以上の色味の減少は得られないことが示唆された。一方で、バナジウム媒染は50%owf以上の濃度における五倍子染色で、濃黒色となる25%owf濃度の没食子酸染色に近い深みが得られることが明らかとなった。また、図2において色相角を測ると鉄媒染は約45°であることから赤味と黄色味を帯びている。そして原点から距離があるため有彩色で、深みのある黒色にするためには複数回処理が必要であると考えられ、高コストな染色となる。一方、バナジウム媒染（五倍子25%owf）は色相角が約110°であり赤味はほとんど無く、緑色を帯びている特徴が見られる。

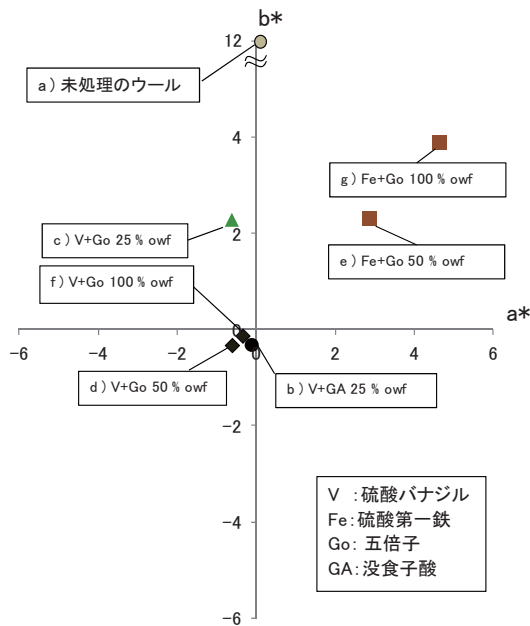


図2 バナジウム媒染および鉄媒染における五倍子染色後の色相・色彩評価

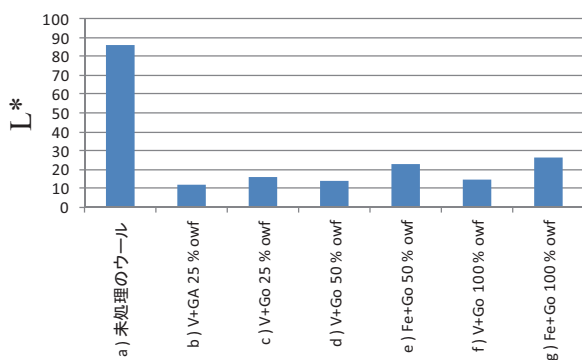


図3 バナジウム媒染および鉄媒染における五倍子染色後の明るさ

3-2 処理後のバナジウム濃度および毒性試験

図4に媒染処理後および染色後の各排水の色の変化を示す。媒染後は薄い黄色の着色(b)、染色後は茶色の着色(c)が見られた。表1にこれらの排水について、ICP-AES分析結果によるバナジウム濃度を示す。五倍子染色後の排水からはバナジウムが検出されなかった。媒染後の排水中バナジウム濃度は21.5mg/Lであった。バナジウム原子量を50.9、硫酸バナジル式量を163.0とし、これを硫酸バナジル濃度に換算すると68.9mg/Lである。染色時の加熱等により他のバナジウム化合物も若干生成されると考えられるが、硫酸バナジルは加熱に対して安定である¹²⁾ため、この値は染色排水における硫酸バナジル濃度と想定される。この媒染後の排水はウールが水分を吸収し、排水量は約2/3に減少したものを測定した。このため浴比1:20で染色した場合は原糸重量の約13倍の量が排出される。硫酸バナジル溶液は水質汚濁防止法および下水道法の規制項目にないが、ヒメダカへの48時間急性毒性試験を実施したところ、その半数致死濃度(48hr LC₅₀)は50~500mg/Lであることが明らかとなった。一方、硫酸銅の48hr LC₅₀は2.4mg/Lである¹³⁾ので硫酸銅は硫酸バナジルよりもヒメダカへの急性毒性が高い。染色機で5kgのウール糸を先媒染した場合、その媒染排水は13倍の重量約65Lと想定される。事業所の処理槽にもよるが、20000L希釈槽の事業所排水出口濃度は約0.2mg/Lと計算される。山梨県の下水道排除基準における銅およびその化合物について、特定施設に係わる基準は1日に2000L以上排出する施設について1mg/L以下となっている。これらより、バナジウム媒染における硫酸バナジルの排出濃度は、より毒性の高い硫酸銅の基準値以下となる試算は得られる。最新のヒトを対象とした研究では、100mgの硫酸バナジルをヒトに投与した場合でも、尿中バナジウム排出量から計算したバナジウム吸収率は1%以下である¹⁴⁾。WHOによると、無機バナジウムのヒトへの発癌性の有無については判断できる材料がないとされており、ヒトへの発癌性は明らかにされていない。このため、ヒトに対しては作業環境における管理濃度として、硫酸バナジルより毒性の高いとされる酸化バナジウムの粉塵について0.03mg/m³以下にするように規制されている。しかしながら、ヒトと水生生物では毒性に対する感受性に大きな相違がある。このことから銅における毒性試験と同様な検討を行い、濃度規制と同時に排水の総量規制も必要になってくるのではないかと考えられる。富士山の地下水には約0.1mg/Lのバナジウムが含まれている¹⁴⁾ことから、最終的に事業所出口のバナジウム濃度を、このレベルにすることが望ましいと考えられる。

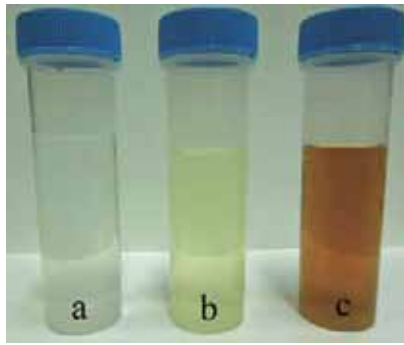


図4 排水サンプルにおける着色の様子

- a) 5mM 硫酸バナジル媒染溶液
- b) 媒染後の排水
- c) 五倍子染色後の排水

表1 媒染処理後および染色後のバナジウム濃度

| | バナジウム濃度(実測値 mg/L) |
|--------------------|-------------------|
| a) 5 mM 硫酸バナジル媒染溶液 | 79.5 |
| b) 媒染後の排水 | 21.5±2.7SD |
| c) 五倍子染色後の排水 | 不検出 ¹⁾ |

1) 0.5 mg/L以下

3-3 染色前後のウール糸物性評価

五倍子で充分な黒色が得られる染色条件（硫酸バナジル 5mM，五倍子 50%owf）で染めたウール糸の引張強度および伸び率の変化を表2に示す。染色の前後において引張強度はほぼ変化がなく（0.1%の増加），約 400gf の強さであった。経糸にフィラメント系の単糸を用いる場合には150gf 以上の引張強度が必要であることが経験的に知られているため，製織可能な引張強度が確認できた。また，染色後において伸び率は 4.5%低下した。これはウール糸を100℃で染色した後の洗浄工程において一部がフェルト化したことや，タンニンのウールへの収斂作用が影響したこと等が要因として考えられた。今後はウール染色の一般的な染色温度である 80℃での染色試験が必要であると考えられる。4.5%の伸び率低下は見られるものの，十分な強度もあり認められるため，製織時には経・緯糸のどちらでも使用可能であると考えられた。バナジウム媒染は，五倍子染色における従来の媒染（硫酸銅，硫酸アルミニウム，木酢酸鉄，硫酸第一鉄）処理と同様に，原繊維よりわずかに強度が強くなり，伸びにくくなり，硬化する傾向を示す¹⁵⁾ことが明らかとなった。

表2 染色前後のウール糸物性評価

| | 未処理 | V + Go 50% owf |
|-----------|-------|----------------|
| 引張強度 (gf) | 400.0 | 400.4 |
| 伸び率 (%) | 21.0 | 16.5 |

V: 硫酸バナジル 5 mM

3-4 堅ろう度試験

表3に各種堅ろう度試験の結果について示す。洗濯，汗，ドライクリーニング，摩擦および耐光に関する各種堅ろう度は，バナジウム媒染による染色方法において従来の鉄媒染による染色方法よりも良好であった。植物染料による染色物は全般的に耐光性が低く，濃色物では摩擦堅ろう度も低い傾向にある。しかしながらバナジウム媒染による染色物の耐光堅ろう度や乾摩擦堅ろう度が，従来媒染方法よりも高い値となったことは注目に値する（乾摩擦堅ろう度 3級，耐光堅ろう度 4級）。さらに従来の鉄媒染による五倍子染色での黒色染色は 3～5 回等黒くなるまで複数回操作を繰り返す必要があることから，バナジウム媒染での五倍子染色はそれぞれ1回の染色操作で黒色が得られていることはコスト面からも非常に有利であると考えられる。これらのことは，バナジウムと植物染料成分のタンニンが，鉄よりも強固にウールに固着すること，さらにウール上のできるバナジウム錯体が様々な光を吸収し，深みのある黒色を実現しているものと思われる。今後はこれらのメカニズムを解明するため，硫酸バナジルとウールケラチンを含むアミノ酸およびタンニンとの発色反応を調べ，緑色や黒色となる化合物構造の推定を検討課題としている。

表3 各種堅ろう度試験の結果

| 媒染剤 | | V ¹⁾ | Fe ²⁾ |
|---------------|-------|-------------------|------------------|
| 色相 | | 黒 | 茶 |
| 染料 | | 五倍子 ³⁾ | |
| 洗濯 | 変退色 | 4-5 | 3-4 |
| | 汚染(毛) | 4-5 | 4 |
| | 汚染(綿) | 4 | 4-5 |
| 汗 (酸性) | 変退色 | 4-5 | 4-5 |
| | 汚染(毛) | 4 | 4 |
| | 汚染(綿) | 4-5 | 4-5 |
| 汗 (アルカリ性) | 変退色 | 4-5 | 4 |
| | 汚染(毛) | 4 | 4 |
| | 汚染(綿) | 4 | 4-5 |
| ドライ クリーニング | 変退色 | 4-5 | 4-5 |
| | 汚染 | 3-4 | 2-3 |
| 摩擦 | 乾 | 3 | 1-2 |
| | 湿 | 1-2 | 1 |
| 耐光 | | 4 | 3-4 |

1) V: 硫酸バナジル 5 mM

2) Fe: 硫酸鉄 5 mM

3) 50 % owf

3-5 試作

図5に試作に用いたバナジウム媒染・五倍子染色後のウール糸を示し，図6から図13に試作品を示す。



図5 試作に用いた五倍子染色後のウール糸

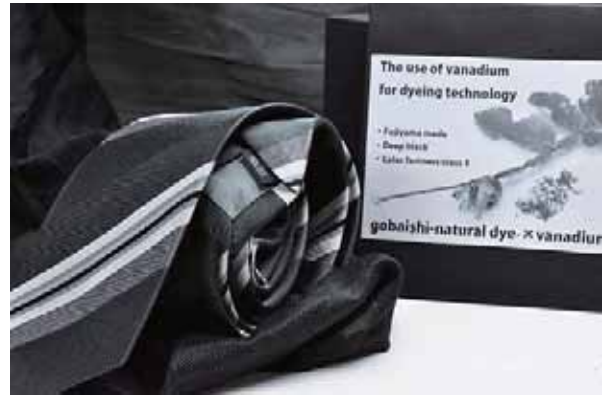


図8 試作品：ネクタイ（シルク 100%）



図6 試作品：縮充ウール糸にニードルパンチ加工を実施したテキスタイル



図9 試作品：ネクタイ木箱のレーザ加工



図7 試作品：五倍子染色でのバナジウム媒染によるシルク使用のネクタイ



図10 試作品：紗織りストール（シルク 100%）



図 11 試作品：ストール
 (経糸リネン，緯糸ウール (五倍子染色))



図 12 試作品：ネクタイ
 (経糸リネン，緯糸ウール (五倍子染色))



図 13 試作品：コースターとランチョンマット
 (経糸リネン，緯糸ウール (五倍子染色))

試作品のリネン・ウール製のストール・ネクタイ・コースター・ランチョンマットの作製にご協力していただきました(有)テンジンおよびシルク製のストール・ネクタイの作製にご協力していただきました(有)羽田忠織物に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 吉岡常雄：天然染料の研究—理論と実際染色法—，P.127(1973)
- 2) 坂田佳子：ログウッド抽出物ヘマトキシリンによる絹の染色性についての一考察，繊維学会誌，Vol.64，P.229(2008)
- 3) Y. Fukuzawa：Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses.，Vol.38，P.567(1997)
- 4) 涌井麻衣子，他：黒染め，赤染め天然染料染色布上の媒染剤量について，文化財保存修復学会誌，Vol.46，P.48(2002)
- 5) 上垣良信，他：バナジウム媒染による繊維の濃黒色化に関する研究，山梨県富士工業技術センター平成 23 年度業務・研究報告，P.48(2011)
- 6) 上垣良信，他：バナジウムの染色技術への利用，繊維学会誌，Vol.69，P.55(2013)
- 7) 西岡五夫：タンニンの化学(2)，現代東洋医学，Vol.11，P.70(1990)
- 8) 日吉芳朗：五倍子から没食子酸を取り出す，化学と教育，Vol.50，P.68(2002)
- 9) 日吉芳朗：シェーレによる没食子酸の単離とその教材化，化学史研究，Vol.34，P.40(2007)
- 10) 卜部澄子，他：花卉色素の繊維への染色性 緑色染色の解析，東京家政大学研究紀要 2 自然科学，Vol.34，P.91(1994)
- 11) 山本勝博：身近な植物のクロロフィルによる緑色染め，化学と教育，Vol.44，P.188(1996)
- 12) 椿勇：硫酸バナジルによる酸化セリウム(IV)の溶解および還元滴定，分析化学，Vol.13，P.1(1964)
- 13) 山本義和：水生生物と重金属[1]銅[POD版]，P.144(2003)
- 14) 山梨県環境科学研究所：山梨県環境科学研究所国際シンポジウム 2011 報告書—バナジウムと健康—，P.8-17(2012)
- 15) 山本良子，他：植物染料染絹布に及ぼす媒染剤の影響(III)，東京家政大学研究紀要 2 自然科学，Vol.32，P.125(1992)