

アントラキノン系色素とサポニンによる ポリ乳酸繊維の染色

Dyeing of Polylactic acid fibers with anthraquinone dyes and saponin

長 嶋 直 子

Naoko NAGASHIMA

勝 原 早 紀

Saki KATHUHARA

1. 緒言

これまで、環境への負荷低減や特定芳香族アミンの規制などから、合成染料から天然染料への代替が検討され、実用化されてきた。たとえば、たまねぎ由来の色素を用いたカラーバリエーション豊かなナイロン製バック「オニベジ」¹⁾、廃棄される野菜やコーヒー豆などを由来とする色素でオガーニックコットンを染色し、アパレルからフードロス問題の解決を提案している「Food Textile」などがある²⁾。

このように工業的に成功した例もあるが、天然色素のみで濃色かつ堅ろうな染色物を得るために金属媒染処理や重ね染めを行う、あるいは若干の合成染料を配合することにより対処している例も見受けられる。

このような背景の中、木村らは、天然色素が難水溶性を示すことに着目し、ロート油を分散剤とした絹の染色を提案している³⁾。しかしながら、生分解性合成繊維ポリ乳酸繊維(PLA)への検討は行われていない。

PLAは、ポリエステル繊維と同様に、難水溶性の分散染料と均染剤(界面活性剤)を用いて染色する。したがって、PLAにおいても難水溶性の天然色素による染色は可能と予想

される。筆者は先行研究において、分散染料の均染剤いわゆる界面活性剤と試薬として市販されている西洋茜の主たる色素アリザリン等によるPLA染色を試み、良好な堅ろう性を得た⁴⁾。使用する均染剤を、界面活性を有する天然由来物質に代替できれば、環境負荷低減型の新しい染色法として期待できる。たとえば、古来より洗浄に用いられてきたむくろじや、さいかちの実などには、界面活性を示すサポニンが含まれている。

そこで、本研究では、難水溶性色素として西洋茜や日本茜に含まれるアントラキノン系色素と、サポニンを用いて、PLAの分散染色の可能性を探ることとした。得られた結果について報告する。

2. 方法

2-1. 試料

ポリ乳酸繊維は、ユニチカファイバー株式会社製「テラマック」原糸を使用したマルチフィラメント糸で構成された織物(宇野株式会社)をそのまま用いた。

2-2. 染料

色素母体にアントラキノン系を有する天然色素として、西洋茜の主たる色素アリザリン、ごくわずかに含まれるとされるキニザリン、

インド茜や日本茜の主たる色素プルプリンがある。本来であれば、西洋茜や日本茜から色素を抽出、精製して用いるところであるが、いずれも試薬として市販されている純品を東京化成（株）より購入し、そのまま用いた。また、比較のため、典型的なアントラキノン系色素である分散染料の1,4-ジアミノアントラキノン（DAA，東京化成）を用いた。

使用した4種の色素の構造を図1に示す。

2-3. 助剤

色素の分散浴を調整する均染剤として、界面活性性を有するサポニン（ナカライテスク）を用いた。サポニンは、むくろじやサイカチの実、大豆などに含まれ、トリテルペン、ステロイドの配糖体を総称したものである。

比較のため、工業的にポリエステル分散染料染色用均染剤として用いられているデイスパーVG1000（明成化学工業）を用いた。形状は液体で、イオン種別はアニオンであり、特殊非イオン活性剤配合物である。

2-4. 染色条件

色素濃度は3% o.w.f.とした。乳鉢に色素とデイスパーVG1000（染浴の0.3%）、またはサポニン（染浴の0.1%）を添加し、よく練ってから、浴比1:100の条件で分散浴を調整した。染色温度は75℃、染色時間は60分とした。染色後のソーピングは、ラッ

コールNB（非イオン界面活性剤，明成化学工業）を染浴の0.3%濃度，浴比1:50とし，90℃，10分間処理した。水洗後，ろ紙で脱水し，自然乾燥させた。

2-5. 測色

染色布の測色には，分光色差計NF555（日本電色工業）を使用した。光源D65，10°視野，測定波長範囲は400 nm～700 nmとした。表面反射率からL*a*b*表色系のa*b*値を求めた。

2-6. 見かけの表面色濃度K/S値

染色布の表面反射率から，(1)式のクベルカ・ムンク式を用い，見かけの表面色濃度K/S値を求めた。

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \cdots (1)$$

ここで，Kは光の吸収係数，Sは光の散乱係数，Rは表面反射率の百分率を除いた値である。

2-7. 染色堅ろう度

染色布の堅ろう性を知るため，耐光（JIS L 0843 キセノンアーク灯光），洗濯（JIS L 0844 A-1法），摩擦（JIS L 0849 学振型Ⅱ型）に対する堅ろう性をJISの方法に準拠して調べた。なお，複合試験片の第一添付白布はPLA，第二添付白布は羊毛とした。得られた変退色，汚染の等級は，JIS L 4107 一般衣料

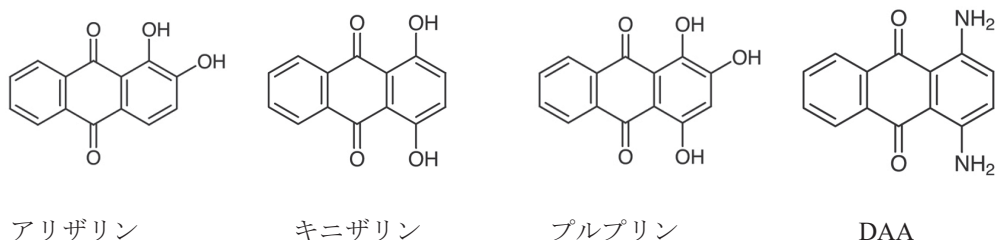


図1 使用した染料の化学構造

品に示された「外衣類および中衣類表地用の染色堅ろう度」を基準として検討した。

3. 結果および考察

3-1. DAA／サポニンのPLAに対する染色性

まず、サポニンが分散染料の均染剤として有効であるか知るため、アントラキノン系分散染料のDAA（図1）を用い、2-4の条件でPLAを染色した。比較のため、工業的にポリエステル分散染料染色用均染剤として用いられているディスパーVG1000（明成化学工業）も用いた。

染色後のPLAのK/S曲線を図2に、 $L^*a^*b^*$ 表色系の a^*b^* 色度図を図3に示す。図2より、DAA/ディスパー、DAA/サポニン、いずれのK/S曲線も2つのピークがあり、極大吸収波長はいずれも580 nmであった。また、図3の a^*b^* 色度図より、DAA/ディスパーとDAA/サポニンの色度点は、原点から同一線上にあった。以上のことから、サポニンを均染剤として使用しても、色相の相違は生じないことが確認できた。

また、図2より、DAA/サポニンの方が、極大吸収波長における見かけの表面色濃度K/

S値が大きいことから、濃色に染色された。さらに、図3より、サポニンの色度点の a^* 値、 b^* 値はディスパーのそれよりも大きく、サポニンの系の方が鮮やかに染色したことを意味している。

以上の結果から、サポニンは、工業的に用いられているポリエステル分散染料染色用均染剤と同様に、難水溶性色素の分散染色とくにアントラキノン系分散染料における均染剤として有効であることが示唆された。

3-2. アリザリン、キニザリン、プルプリンとサポニンによるPLAの染色性

つぎに、西洋茜や日本茜に含まれる色素の均染剤としてサポニンが有効であるか知るため、2-4の条件でPLAを染色した。得られたK/S曲線を図4～6に示す。

図4より、アリザリン/サポニンおよびアリザリン/ディスパーともに、可視領域では明確な極大吸収が得られなかったが、K/S曲線はほとんど同じであった。一方、キニザリン（図5）、プルプリン（図6）は、いずれの界面活性剤の系においても可視領域の480 nmに極大吸収が認められたが、図5のキニザリンによるPLA染色では、ディスパーに

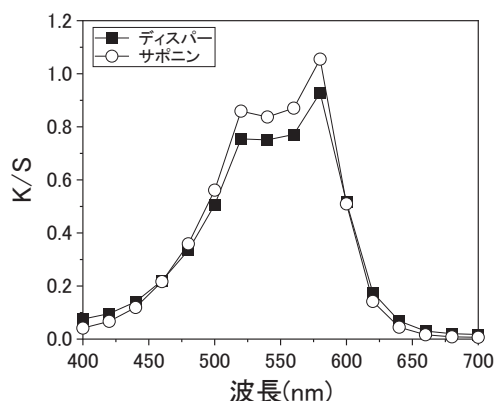


図2 DAA/分散剤で染色したPLA布のK/S曲線 (75℃, 1時間)

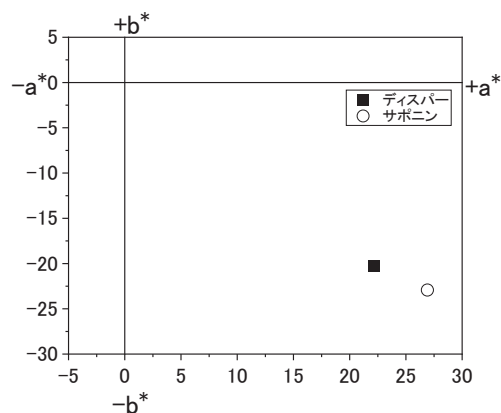


図3 DAA/分散剤で染色したPLA布の $L^*a^*b^*$ 表色系の a^*b^* 色度図 (75℃, 1時間)

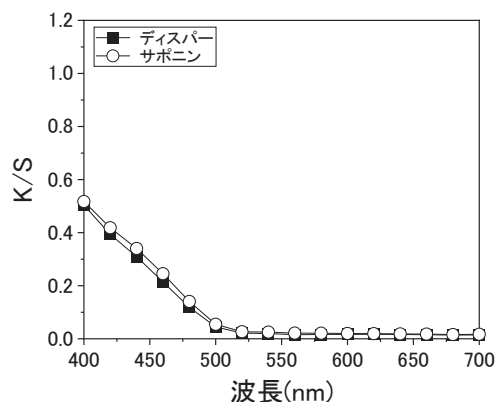


図4 アリザリン/分散剤で染色したPLA布のK/S曲線（75℃，1時間）

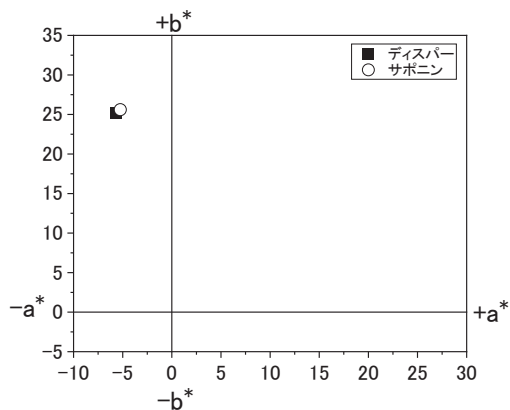


図7 アリザリン/分散剤で染色したPLA布のL*a*b*表色系のa*b*色度図（75℃，1時間）

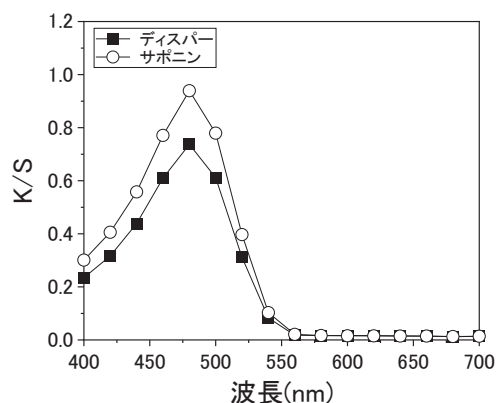


図5 キニザリン/分散剤で染色したPLA布のK/S曲線（75℃，1時間）

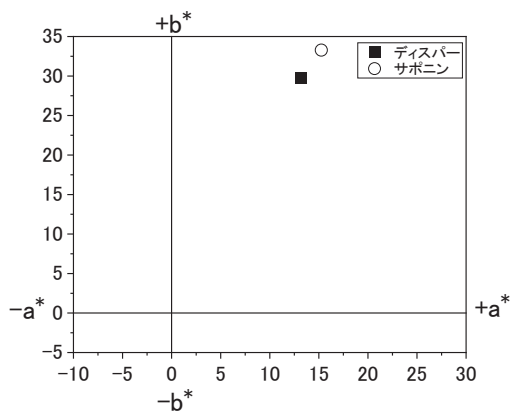


図8 キニザリン/分散剤で染色したPLA布のL*a*b*表色系のa*b*色度図（75℃，1時間）

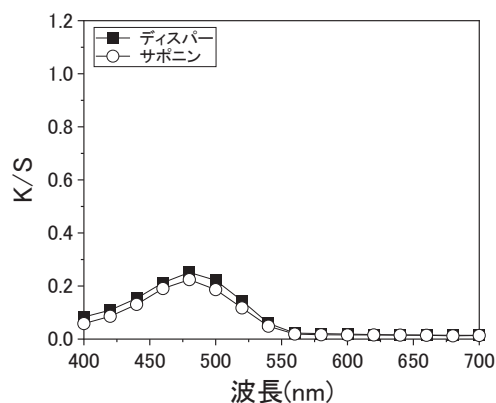


図6 プルプリン/分散剤で染色したPLA布のK/S曲線（75℃，1時間）

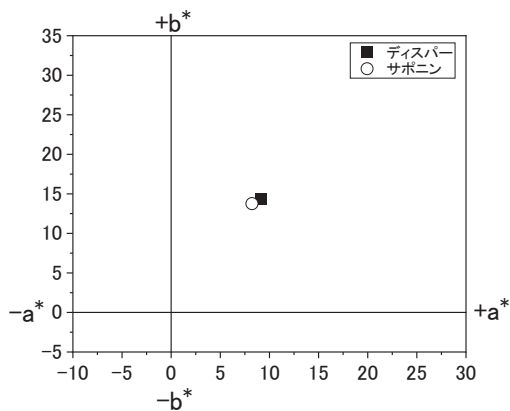


図9 プルプリン/分散剤で染色したPLA布のL*a*b*表色系のa*b*色度図（75℃，1時間）

比べてサポニンの方が極大吸収波長におけるK/S値が大きく、濃色に染まった。一方、図6のプルプリンは、サポニンとデイスパーそれぞれの系におけるK/S値に差はなく、サポニンを用いてもキニザリンのように濃色なPLA布は得られなかった。

一般に、合成繊維に対する分散染料の染色では、繊維の非結晶領域に染料が拡散し、染色する。このとき、アゾ系分散染料に比べて、コンパクトな大きさのアントラキノン系分散染料の方が均染性を有すると考えられている⁵⁾。ここで、キニザリンとプルプリンの構造(図1)を見ると、両者ともアントラキノン系色素であるが、前者は1,4-位に、後者は1,2,4-位に水酸基を有し、若干プルプリンの分子量が大きい。つまり、キニザリンの方がコンパクトな構造であるため、PLAの非結晶領域に拡散しやすく、均染性も良好となり、濃色となったと推察される。

3-3. アントラキノン系色素/サポニン染色 PLA布の色度図

アリザリン、キニザリンそしてプルプリンとサポニンの系による分散浴で染色したPLA布の $L^*a^*b^*$ 表色系の a^*b^* 色度図を図7～9に示す。

アリザリン(図7)、プルプリン(図9)については、色度点の位置にほとんど差がなかったが、キニザリン(図8)は、サポニンの方が $+a^*$ 、 $+b^*$ 共に値が大きいことから、やや鮮やかな色に染まったことがわかった。したがって、サポニンは均染剤として好適であると考えられる。

3-4. 染色時間の検討

染料がPLAの非結晶領域に十分に拡散するには、PLAのガラス転移温度(T_g)以上の温度、いわゆる実用染色温度で行うことに加

え、十分な染色時間が必要である。PLAの T_g は紡糸条件や繊維性状などで異なるが、概ね53℃あたりにあり、実用染色温度は、70℃～110℃の範囲である。本研究で使用した恒温水槽の都合上、染色温度は75℃とした。

そこで、染色時間を検討することにした。対象とする色素は、可視領域に極大吸収波長があるキニザリンとプルプリンである。

75℃で、30分～4時間染色したPLA布のK/S曲線を図10、11に示す。図10、11より、キニザリン、プルプリンともに染色時間が増すにつれて、みかけの表面色濃度K/S値は大きくなり、濃色に染まった。また、各染色時間における $L^*a^*b^*$ 表色系の a^*b^* 色度図(図12、13)より、色度点は時間とともに原点から離れ、染色時間が長くなるにつれて、鮮やかさも増すことがわかった。

しかし、染色を4時間行ったPLA布は、ところどころ損傷が見られた。損傷の要因は、長時間、高温かつ高湿潤条件下におかれたことにより、PLA繊維高分子の一部が加水分解されたためと推察される。したがって、本研究で用いたPLA繊維の場合、繊維の損傷を抑え、かつ濃色に染めるには、3時間までが好ましいことがわかった。

3-5. キニザリン/サポニンによるPLA染色 布の堅ろう性

最も濃色に染まったキニザリン/サポニンのPLA染色布(75℃、3時間)について、染色堅ろう度を調べた。その結果を表1に示す。

表1の結果を、JIS L 4107 一般衣料品の「外衣類及び中衣類用表地の染色堅ろう度」と照らし合わせてみたところ、汚染、変退色いずれの等級も十分満たしていた。したがって、キニザリン/サポニン系の染浴で染色したPLA布は、一般衣料品としての堅ろう性を有

していることがわかった。

4. 総括

本研究は、西洋茜の主たる色素アリザリン、わずかに含まれるキニザリン、日本茜の

色素プルプリンと、界面活性を有するサポニンを用いて、生分解性合成繊維PLAの染色を試み、以下の基礎的知見を得た。

アントラキノン系色素/サポニンの系はPLA染色が可能であることが確認できた。と

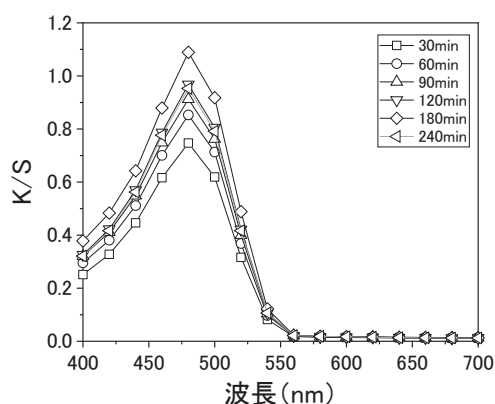


図10 キニザリン/分散剤で染色したPLA布のK/S曲線（75℃）

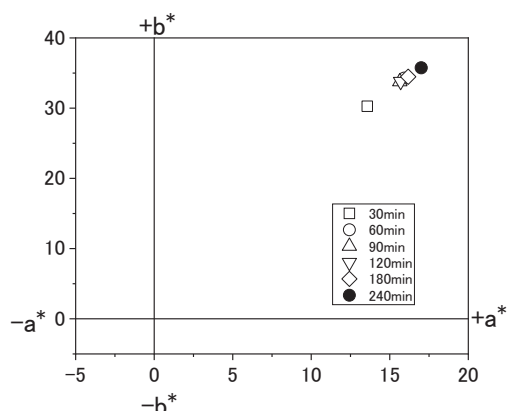


図12 種々の染色時間によるキニザリン/分散剤系PLA染色布のa*b*色度図（75℃）

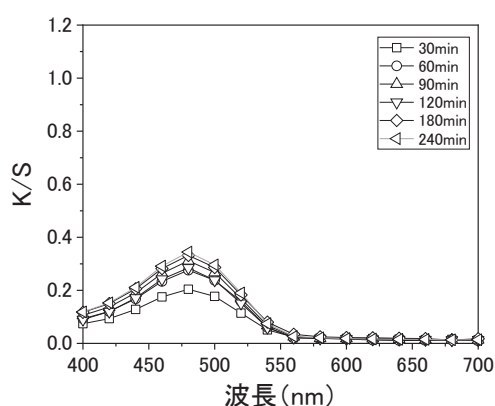


図11 プルプリン/分散剤で染色したPLA布のK/S曲線（75℃）

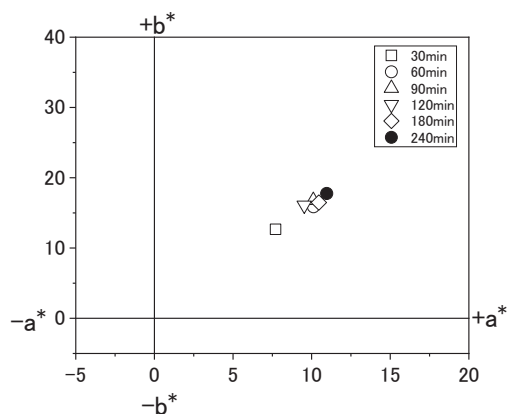


図13 種々の染色時間によるプルプリン/分散剤系PLA染色布のa*b*色度図（75℃）

表1. キニザリン/分散剤で染色したPLA布の堅ろう度

	摩擦		洗濯			耐光
	汚染 (乾燥)	汚染 (湿潤)	変退色	汚染 (第一添付白布)	汚染 (第二添付白布)	変退色
キニザリン/ディスパー	3	5	4	5	4-5	3
キニザリン/サポニン	4	4-5	4-5	5	4-5	3

くに、キニザリン/サポニンの分散浴を用いて、75℃、3時間、PLAを処理すると、濃色に染色できることがわかった。また、その堅ろう性は、JIS L 4107 一般衣料品の参考値を満たしており、衣料品としての堅ろう性も有することが確認できた。

以上のことから、均染剤として界面活性を有する天然由来物質への代替が可能であることが示唆された。今後、この基礎的知見を踏まえて、さらに詳細に検討することで、環境負荷低減型の新しい分散染色法として期待できる。

文献

- 1) 澤出 依美, 繊維製品消費科学会誌, **56**, pp.801-805 (2015).
- 2) Food textile HP, <https://foodtextile.jp/> (2023/05/16 閲覧).
- 3) 木村光雄, 清水慶昭, 日本家政学会誌, **45**, pp.245-248 (1994).
- 4) 長嶋直子, 高岸徹, 繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告, **71**, pp.43-46 (2020).
- 5) 今田邦彦, 繊維機械学会誌, **56**, pp.181-186 (2003).