

ポリ乳酸繊維およびポリ乳酸繊維/綿編地の 染色性と風合い評価

長嶋 直子

金城学院大学 生活環境学部 環境デザイン学科

Dyeability and Hand Value of Poly (lactic acid) fiber and
Poly (lactic acid) fiber/cotton knitted fabrics

Naoko NAGASHIMA

Department of Environmental Design, College of Human Life and Environment,
Kinjo Gakuin University

要約

本研究の目的は、エコフレンドリーな染色を目指し、酸化還元酵素で発色させた色素を用いたポリ乳酸繊維およびポリ乳酸/綿の編地の染色性と染色後の風合いを調べることである。

ポリ乳酸繊維およびポリ乳酸/綿の編地を、ラッカーゼで発色させた色素バイカリンを用いて、浴比1：100、75℃、pH 4.5で30分～24時間染色した。みかけの表面色濃度K/Sを比較した結果、6時間でK/S値は一定となった。また、ポリ乳酸繊維単独よりも綿が混紡されている方が、濃色に染まった。洗濯前後の色相の変化も小さかった。

風合い評価の結果、PLA100とPLA30/C70はいずれも、染色によって圧縮変形からの回復性が低下することがわかった。また、PLA30/C70の表面粗さSMD (μm) はかなり小さくなり、染色することで生地厚みのばらつきが小さくなることがわかった。

Keywords：ポリ乳酸繊維、酸化還元酵素、ラッカーゼ、染色性、K/S値、風合い評価

1. 緒言

ポリ乳酸繊維は、とうもろこしなどのでんぷんを由来とするため、生分解性を有する合成繊維として注目されて久しい。最近では、ポリ乳酸を溶媒で収縮させることで染色性を改善した花田らの研究もある¹⁾。この研究の成果から制作された作品は高い評価を得ている。また、これまで困難とされてきたポリ乳酸繊維の黒色染色を実現し、エコフレンドリーなアパレル製品を上市している企業もみられるようになってきた²⁾。

ポリ乳酸繊維の染色はポリエステルと同様、分散染料を用いるが、生分解性を有する繊維を生分解性の低い合成染料で染色している。筆者はこれまで、植物に存在する色素の多くがポリフェノールであることに着目し、酸化還元酵素ラッカーゼで酸化発色させて羊毛の染色を試みてきた³⁾。この方法であれば、媒染剤を必要としないため、配位結合に必要な官能基を有しない繊維たとえばポリ乳酸繊維に対しても濃色な染色が期待できる。生分解性のある酵素と繊維、天然由来の色素による染色が可能となれば、より一層低環境負荷型のものづくりへ貢献できる。

そこで、本研究では、酸化還元酵素ラッカーゼで発色させた色素を用い、ポリ乳酸繊維、ポリ乳酸繊維/綿の編地の染色を試みた。実用上課題となる洗濯堅ろう性、染色後の風合いへの影響についても調べた。

2. 方法

2.1. 試薬および試料

2.1.1 色素

植物等から夾雑物を含まない天然色素を得ることは非常に困難である。そこで、フラボン・フラボノール系色素のうち、構造既知で試薬として市販されているバイカリン（東京化成、試薬1級）（図1）を用いた。

バイカリンは、薬用植物コガネバナを乾燥させた生薬、黄芩の成分でもあり、配糖体の形になっているため（図1）、他のフラボン・フラボノール系色素に比べ水溶液に溶解しやすい。

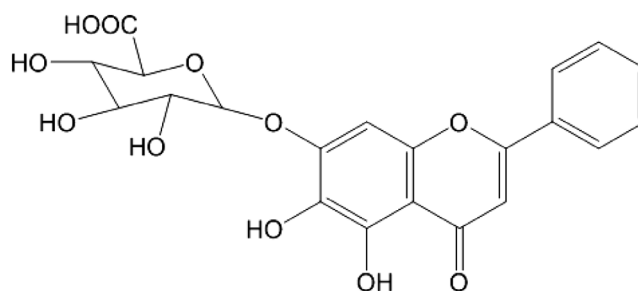


図1. バイカリンの構造

2.1.2 酵素およびメディエーター

酵素は先行研究^{3, 4)}から使用しているラッカーゼM120（天野エンザイム、以下Lac-A）を用いた。この酵素は*Trametes sp.*由来の薄緑色の粉体であり、力価は108,000 POU/gである。馬鈴薯でんぷんが含まれるため、やや難水溶性を示す。

効率的に酸化還元作用を進める目的で、電子伝達物質いわゆるメディエーターが用いられる。本実験では、フェノチアジン-10-プロピオン酸（以下PPT）を用いた。

2.1.3 溶媒

色素や酵素を溶解させる緩衝液（バッファ）として、0.1 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH 4.5）を用いた。

2.1.4 試料布

試料として、ポリ乳酸繊維100%組成（40/1、以下PLA100）と、ポリ乳酸繊維30%、綿70%混紡（40/2、以下PLA30/C70）を用いた。いずれもハイケム社から提供を受けた編地（天竺）である。

2.2 吸収スペクトルの測定

染色を行う前に、Lac-AおよびPPT添加によるバイカリンの発色挙動を知るため、可視吸収スペクトルを測定した。

0.1 M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH 4.5）を用い、バイカリンは $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、Lac-Aは 1 g dm^{-3} 、メデイエーターは 0.2 g dm^{-3} の濃度に調整した。これらを原液とし、石英セル内で4 : 1 : 1の割合で混合した。混合溶液を75℃の恒温セルホルダーに装着して0分から1分おきに30分まで吸収スペクトルを測定した。

2.3 染色

2.3.1 試料布の精練

市販されている布試料には糊剤などが付着しているため、染色する前に精練が行われる。2.1.4の試料は、WSソーブニュー（田中直染料店）を使用して精練した。処理条件は、浴比1 : 50、40℃、30分とした。十分に水洗した後、自然乾燥してから染色に用いた。

2.3.2 染色方法

染浴として、バイカリン、Lac-A、PPTを4 : 1 : 1の割合で混合し、75℃の恒温振とう機中で30分処理し発色させた溶液を用いた。

浴比は1 : 100とし、精練済みのPLA100およびPLA30/C70を染浴に繰り入れ、75℃の恒温振とう機中で30分から24時間染色した。染色終了後、水洗し、自然乾燥した。

2.4 染色布の評価方法

2.4.1 みかけの表面色濃度K/S

染色布の表面色濃度を知るため、分光測色計NF5500（日本電色）を用いて染色布の表面反射率（R%）を測定した。測定条件は、C光源、10°視野とした。

みかけの表面色濃度K/S値は(1)式から求めた。

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

ここで、Kは光の吸収係数、Sは光の散乱係数、Rは表面反射率から百分率を除いた値である。

2.4.2 染色布の色相

染色布の色相を知るため、2.4.1と同じ測定条件で、染色布のHunter L*a*b*表色系におけるa*b*値を測定し、a*b*色度図に示した。

2.4.3 洗濯堅ろう度試験

実用化を視野に入れるには、洗濯による色の耐性すなわち堅ろう性を知る必要がある。そこで、2.3.2の方法で染色した試料について、JIS L 0844 洗濯に対する堅ろう度試験に準拠して、試験を行った。試験後の変退色の等級は、グレースケールを使い目視判定を行った。

2.4.4 色差 ΔE

洗濯により生じる色差 ΔE を求めるため、洗濯後の染色布のL*a*b*値を分光測色計NF5500（日本電色）で測定した。測定条件は、C光源、10°視野とした。

得られたL*a*b*値を使い、(2)のHunter Labの色差式で評価した。

$$\Delta E = ((L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 L_1 、 a_1 、 b_1 は洗濯後のL*、a*、b*値、 L_0 、 a_0 、 b_0 は、洗濯前のL*、a*、b*値である。

2.4.5 風合い測定

2.3.2の方法で染色した試料を20 cm×20 cmの大きさに裁断し、恒温恒湿室に24時間静置した後、風合いを測定した。風合い測定には、KES-FB（カトーテック）システムを用いた。編地であるため、圧縮特性、表面特性のみを調べた。

3. 結果および考察

3.1. バイカリンに対するラッカーゼの添加効果

染色加工技術講習会資料（2001年7月6日）によると、ポリ乳酸繊維の基本繊維物性としてガラス転移点（Tg）は53℃にある。また、推奨する染色条件として、40℃から開始し、10分間で70℃まで昇温し、続いて昇温速度1℃/minで110℃とし、その温度を保ったまま60分間の染色を行うとしている。一方、本研究で用いたLac-Aの至適温度は60℃にあり、75℃における反応活性は80%を維持するが、80℃以上では失活する。

以上を考慮して、75℃の条件下におけるバイカリンに対するLac-Aの添加効果を、吸収スペクトルを測定して検討した。その結果を図2に示す。

図2より、Lac-A無添加（0分）では、450～650 nmの吸収はほとんど認められず、目視による溶液の色は薄い黄色を呈していた。添加1分後には450 nm付近の吸光度はかなり増加し、

10分までは時間とともに微増していき、30分までにほぼ一定となった。

以上の結果から、バイカリンをLac-Aで発色させる条件としては、75℃、30分処理で十分であることが確認できた。

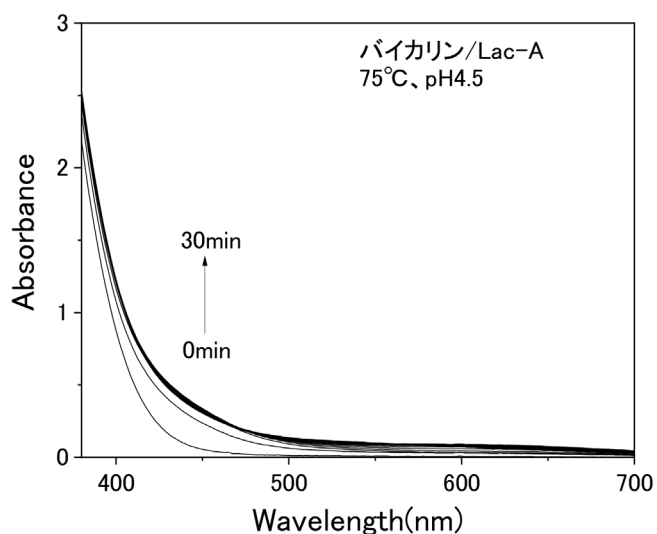


図2 バイカリン/Lac-Aの吸収スペクトル (75℃、pH 4.5)

3.2 メディエーターの添加効果

Lac-Aの酸化還元反応をよりスムーズに行う目的で、電子伝達物質メディエーター (PPT) を添加し、吸収スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。

図3より、PPT共存下のスペクトルは図2のLac-A単独の吸収スペクトルとほとんど変わらなかった。他の酸化還元酵素たとえばペルオキシダーゼでは、過酸化水素の共存下で反応が促進されることが知られているが⁵⁾、ラッカーゼは溶液中の溶存酸素で十分と言われている。そのため、メディエーター添加による効果が見られなかったと考えられる。

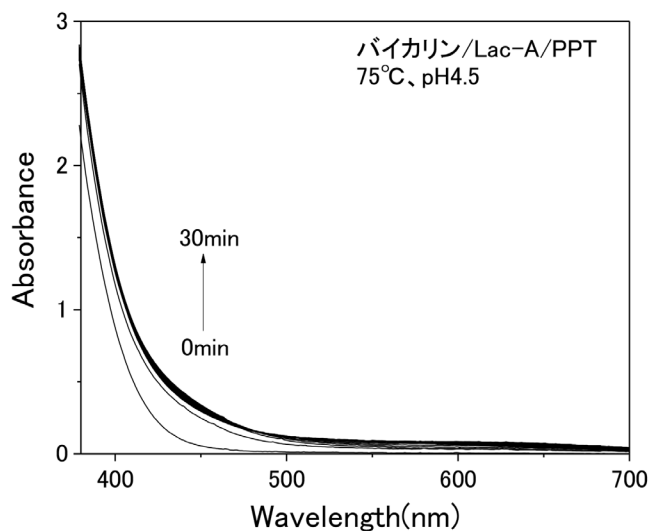


図3 バイカリン/Lac-A/PPTの吸収スペクトル (75℃、pH 4.5)

3.3 染色時間の検討

最適な染色時間を知るため、PLA100の λ_{\max} におけるK/S値を染色時間ごとに求めた。その結果を図4に示す。

図4より、バイカリン/Lac-A、バイカリン/Lac-A/PPTともに、染色開始から6時間までは時間とともにK/S値は増加し、6時間以降は緩やかな増加となった。

K/S値は大きいほど濃く染まっていることを意味する。したがって、染色開始から6時間までは、バイカリン色素がPLA100に収着し、濃色となるが、6時間以上染めても濃色化には寄与しないことがわかった。そこで、本実験における染色時間は、6時間とすることにした。

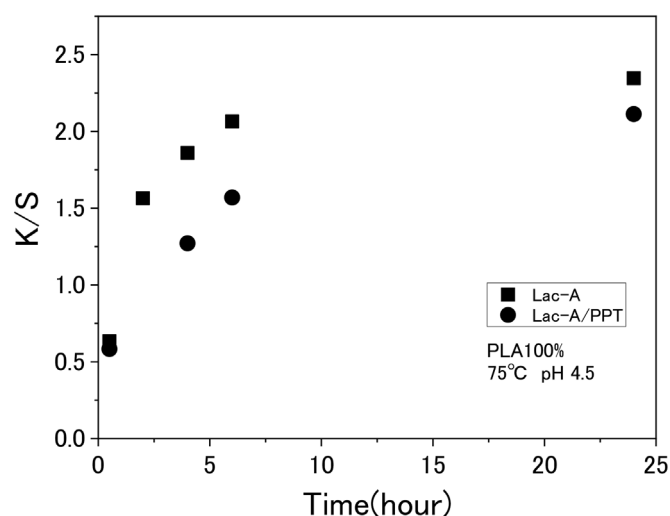


図4 染色時間におけるポリ乳酸繊維のK/S値 (75°C、pH 4.5)

3.4 ポリ乳酸繊維およびポリ乳酸繊維/綿に対する染色性

ポリ乳酸繊維100%組成の織物は、熱に対する耐性が低いため、アイロンがけには注意を要する。そのため、衣類としてポリ乳酸繊維を用いる場合、しわが残りにくいニット生地にすることで汎用性が高まると思われる。あるいは他の繊維と混紡することによって強度低下の抑制なども期待できる。

そこで、綿と混紡したポリ乳酸編地の染色を行った。用いた生地はPLA30/C70の編地(天竺)、染浴はバイカリン/Lac-A溶液である。75°C、6時間染色したのち、みかけの表面色濃度K/Sを図5、L*a*b*表色系のa*b*色度図を図6に示した。

図5より、PLA100、PLA30/C70のK/S曲線はほぼ同じとなり、同程度の濃さに染まっていた。バイカリン/Lac-Aは、直接染料のようにリニアな構造ではないため、セルロース高分子に対する親和性は非常に低い。そのため、綿を混紡することで染色性は低下すると予想したが、染色温度が75°Cであったことから、綿の非結晶領域へバイカリンが拡散することが可能であったため、PLA100と同程度の表面色濃度が得られたのではないと思われる。

図6のPLA100、PLA30/C70の色度点は、+b*軸に近く、かつ値も大きく、+a*の値は小さ

いことから、赤色の要素は非常に少ない黄色に染まった。また、2つの色度点は原点からみて一直線上にあり、色相は同じであることが確認できた。さらに、PLA100の方がPLA30/C70に比べて原点から離れていることから、鮮やかに染まっていることがわかった。

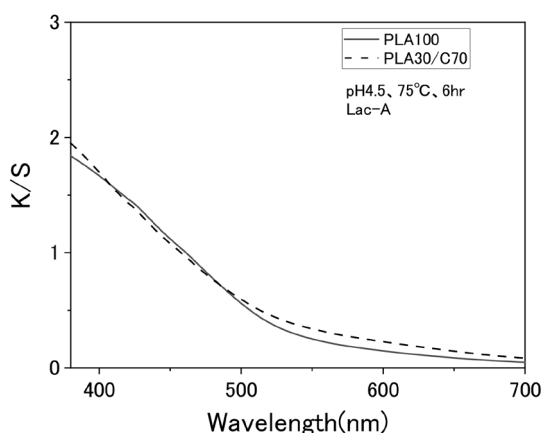


図5 みかけの表面色濃度K/S

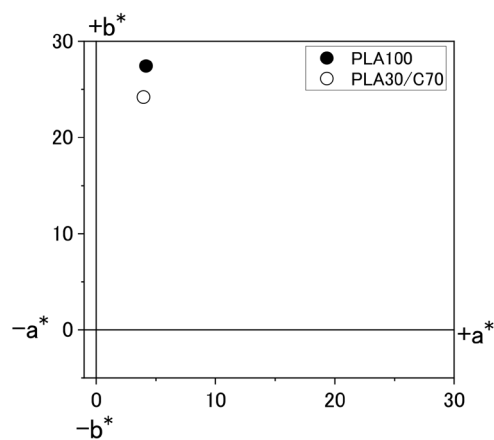


図6 L*a*b*表色系のa*b*色度図

3.5 洗濯に対する堅ろう性

バイカリン/Lac-Aで染色したPLA100、PLA30/C70の洗濯後の変退色について、変退色用グレースケールを使い、目視で判定をした。その結果、PLA100は1-2級、PLA30/C70は3-4級であった。堅ろう度の等級は、1級が最も悪い、つまり堅ろう性が低いことを意味する。しかしながら、目視判定であるため、色差 ΔE による客観的な評価をすることとした。

その結果、PLA100の色差 ΔE は10.2、PLA30/C70のそれは7.21であった。PLA100の方が洗濯によって著しい変退色が生じることが確認できた。

このような結果となった背景には染色温度が関係している可能性がある。本実験の染色温度は75℃であり、PLAの実用染色は110℃以下である。したがって、PLAの非結晶領域への色素の拡散が不十分で、繊維表面への吸着に留まる色素が多かったと思われる。そのため、洗濯によって脱落し、色差 ΔE が大きくなったと考えられる。一方、綿繊維の実用染色温度は80℃程度である。セルロースに対してバイカリンの親和性は低いものの、綿繊維内部への拡散および収着は可能であったと思われる。したがって、綿が混紡されたPLA30/C70においては、洗濯による色素の脱落は少なく、その結果、PLA100の色差 ΔE に比べ小さくなったと考えられる。

以上より、洗濯に対する堅ろう性を考慮すると、PLA単独ではなく、綿繊維を混紡する方がよいことがわかった。

3.6 染色後のポリ乳酸およびポリ乳酸/綿の風合い評価

染色後のPLA100およびPLA30/C70の風合いを調べた。編地であるため、圧縮特性と表面摩擦についてのみとした。それぞれの結果を表1、表2に示す。

表1より、圧縮特性の直線性 LC 、圧縮レジリエンス RC (%) は、染色後のPLA100、PLA30/C70は未処理のそれと比べて減少した。したがって、PLA100とPLA30/C70はいずれも、染色によって圧縮変形からの回復性が低下することがわかった。しかしながら、PLA30/C70は染色の有無に関わらず、圧縮仕事量 WC ($\text{gf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$) は同じ値だった。

表2より、平均摩擦係数 MIU と摩擦係数の平均偏差 MMD は、染色後のPLA100、PLA30/C70は未処理のそれと比べて大きな変化はなかった。PLA30/C70の表面粗さ SMD (μm) はかなり小さくなった。したがって、PLA30/C70は、染色することで生地の厚みのばらつきが小さくなることがわかった。

染色によって圧縮変形からの回復性が低下するため、編地の良さが低減している。今後、圧縮特性とくに LC および RC (%) の減少を抑制する染色条件について検討する必要がある。

表1. KES-FBによるPLA100、PLA30/C70の圧縮特性

| | | 未処理 | 染色後 |
|-----------|--|-------|-------|
| PLA100 | LC | 0.374 | 0.353 |
| | WC ($\text{gf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$) | 0.439 | 0.394 |
| | RC (%) | 45.2 | 41.9 |
| PLA30/C70 | LC | 0.357 | 0.288 |
| | WC ($\text{gf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$) | 0.331 | 0.331 |
| | RC (%) | 33.8 | 32.2 |

表2. KES-FBによるPLA100、PLA30/C70の表面摩擦特性

| | | WARP | | WEFT | |
|-----------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | 未処理 | 染色後 | 未処理 | 染色後 |
| PLA100 | MIU | 0.219 | 0.218 | 0.235 | 0.240 |
| | MMD | 0.0135 | 0.0140 | 5.31 | 2.87 |
| | SMD (μm) | 0.0163 | 0.0187 | 9.20 | 4.49 |
| PLA30/C70 | MIU | 0.179 | 0.184 | 0.199 | 0.209 |
| | MMD | 0.0101 | 0.0115 | 0.0151 | 0.0145 |
| | SMD (μm) | 3.00 | 1.97 | 4.28 | 3.06 |

4. 総括

エコフレンドリーな染色加工を目指し、生分解性のあるポリ乳酸繊維を酸化還元酵素ラッカーゼで発色させた色素バイカリンを用いて染色し、その染色性と風合いを調べた。その結果、以下の知見を得た。

- (1) Lac-Aで発色させた色素バイカリンを用いて、PLA100およびPLA30/C70の編地を、pH 4.5、浴比 1 : 100、75℃で30分~24時間染色した。染色時間におけるK/S値の結果から、染色布のみかけの色濃度は6時間で一定となった。
- (2) 洗濯前後の色差 ΔE は、PLA30/C70の方が小さかった。PLA単独よりも綿を混紡したPLAを用いることで洗濯堅ろう性が向上することがわかった。

- (3) 風合い評価の結果、染色後のPLA100、PLA30/C70は、圧縮変形からの回復性が低下することがわかった。表面特性は未処理と比べて大きな変化はなく、染色後のPLA30/C70は生地厚みのばらつきが小さくなることがわかった。今後、圧縮特性の減少を抑制する染色条件の検討が必要である。
- (4) これまでの天然色素の染色には、媒染は不可欠であり、中には重金属イオンの使用も見受けられ、適切な排水処理が必要である。一方、本研究で色素の発色に用いたラッカーゼは生分解性を有しているため排水に関する問題はほとんどない。さらに媒染剤を用いずにバイカリンを濃色に発色させ、ポリ乳酸繊維を染めることができるため、染色布の廃棄においても環境負荷の懸念がほとんどない。したがって、この染色方法は、エコフレンドリーなモノづくりへの一助として期待できる。

謝辞 本研究の成果の一部は JSPS 科研費 20K02416 の助成を受けたものである。

文献

- 1) 花田朋美, Ban Do!のの(野の)コレクションへの取り組みと学生の学習効果:土に還る農作業着デザイン, 東京家政学院大学紀要, **54**, pp.111-120 (2014).
- 2) HIGHLACT® (ハイラクト®) PLA100% フォーマルブラック 開発ストーリー <https://highchem.co.jp/cninfo/plablack/> (2023/12/20閲覧).
- 3) 長嶋直子, 高岸徹, 天然染料およびラッカーゼ酵素を用いる環境調和型羊毛染色, 繊維・高分子機能加工第120委員会年次報告, **68**, pp.51-54 (2017).
- 4) 長嶋直子, 石川貴章, 高岸徹, ラッカーゼによる色素の漂白作用, 繊維学会誌, **69**, pp.183-190 (2013).
- 5) 森田みゆき, 酵素を用いた新規漂白剤-ペルオキシダーゼを触媒とする色素の退色, 繊維と工業, **63**, pp.7-11 (2007).