

綿・ポリエステルに染着したインジゴ染料の 分光反射特性

國藤勝士・前田進悟・本行節暉・三島健司*

Katsushi KUNITOU, Shingo MAEDA, Setsuaki HONGYO, and Kenji MISHIMA

キーワード インジゴ／テトラブロモインジゴ／スペクトル／綿／ポリエステル
KEY WORDS Indigo / Tetrabromoindigo / Spectrum / Cotton / Polyester

要 旨

綿、ポリエステル繊維に染着したインジゴの反射スペクトルは、染料濃度に関係なく、吸収極大波長が 55nm ずれることがわかった。インジゴは分子間結合により長波長シフトすることが知られている。吸収極大波長は綿ではインジゴの固体状態、ポリエステルではインジゴを溶媒に溶解した状態と一致した。このためポリエステル繊維中のインジゴは単分散状態で染着し、綿では分子間結合をとる多分子状態で染着していると推察された。一方、分子間結合をもたないテトラブロモインジゴでは、綿、ポリエステルともに水素結合による波長のシフトは生じないことがわかった。

1 はじめに

インジゴは藍染めやジーンズ用染料として広く使用されているが、その染色方法は経験や勘に頼るところが多く、また染色製品については摩擦、洗濯等の堅牢度の悪さが指摘されている。これまでに染色堅牢度を向上させる試みは数多く行われているが¹⁻³⁾、加工剤を付与する方法がほとんどで、抜本的な解決方法は未だに見出されていないのが現状である。そこで当研究室では、インジゴの繊維に対する染着状態に関する基礎的特性を解明し、堅牢度向上、色相鮮明化等、インジゴ染色製品の高付加価値化につなげるための研究を進めている。今回、インジゴ染料で染着した繊維の分光反射特性について検討した。

2 実験方法

2.1 染料および被染物

染料としては、三井 BASF 染料（株）より提供されたインジゴ (Indigo Pure) およびテトラブロモインジゴ (Tsuya Indigo 2B) を使用した (図 1)。また被染物としては、JIS L 0803 に記載の綿およびポリエステル添付白布を使用した。

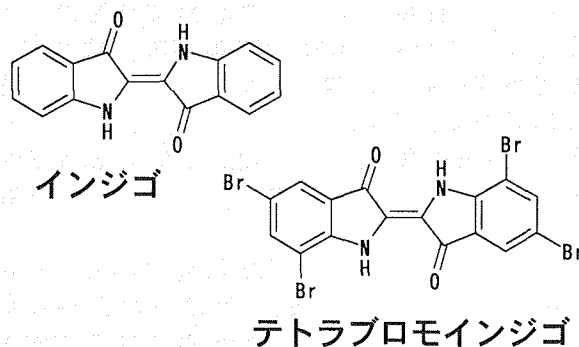


図1 インジゴおよびテトラブロモインジゴの構造

2.2 染色条件

綿に最適な染色条件ではポリエステルが染色されず、またポリエステルに最適な染色条件では綿が染色されない⁴⁾。このため綿とポリエステルとで異なる染色条件を適用した。以下に染色条件を示した。

(1) 綿

硫酸ナトリウム 30g/l、水酸化ナトリウム 2.88g/l、ハイドロサルファイト 4g/l の溶液にインジゴ染料 (0.05 ~ 1%o.w.f.) および被染物の綿を入れ、浴比 1:50 の条件で、(株) テクサム技研製、UR・MINI-COLOR、ポット染色機中、50℃、30 分間染色した。

* 福岡大学工学部

(2) ポリエステル

ハイドロサルファイト 8g/l、水酸化ナトリウム 1g/l の溶液にインジゴ染料 (0.05 ~ 0.2%o.w.f.) および被染物のポリエステルを入れ、綿と同じ染色機を用い、120℃、30分間染色した。

2.3 酸化方法およびソーピング

染色操作終了後、被染物に染着された還元状態のインジゴ染料を綿については室温、ポリエステルについては120℃で酸化させた。未固着染料を取り除くため、酸化終了後の布を10分間ソーピング(0.5%石鹼溶液、80℃)した。

2.4 染色性の評価

得られた染色布は、紫外可視分光光度計(UV3100PC; (株)島津製作所製)により分光反射率を染色濃度ごとに測定し、500~800nmでの反射率から、その染色性を評価した。

2.5 粉末X線回折

インジゴ粉末を用い、理学電機工業(株)製、RINT 2500 HFにより「染色前」および「染色操作後」におけるインジゴを測定し結晶構造の同定を行った。「染色操作後」の試料は、実験方法2.2(1)綿の方法によって染色操作を行った溶液を空気にさらし、溶液から析出した固体のインジゴをフィルター濾過、乾燥したものを使用した。

3 結果と考察

綿およびポリエステルに染着したインジゴの各染色濃度における反射スペクトルを図2に示す。

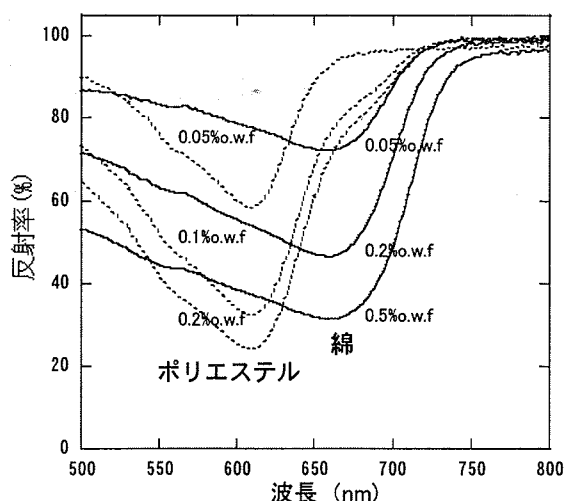


図2 綿・ポリエステルの染着したインジゴの反射スペクトル

反射スペクトルは、布に当てた光線が或る波長において完全に反射するときに100%、完全に吸収するときに0%として表示したグラフである⁵⁾。反射率が低い布ほど濃色であることを示し、また反射スペクトルの形状や吸収極大波長等から布の色相に関する情報が得られる。

染色布の反射スペクトルを測定したところ、綿では660nm、ポリエステルでは605nmに吸収極大波長をもつ全く異なる反射スペクトルが得られた。また染色濃度の上昇にともない、綿およびポリエステルともに反射率が低下し、反射スペクトルの形状も染色濃度によって変化しないことが確認された。同じインジゴを用いて染めたにもかかわらず、綿に染着した布の色が藍に近い青色に対し、ポリエステルでは鮮やかな青とそれぞれ異なる色相をとることがわかった。

インジゴは溶媒に溶解した状態では590~610nm、固体では668nmにそれぞれ異なる吸収極大波長を持つことが報告されている⁶⁾。吸収極大波長がシフトする原因として、インジゴのカルボニル基(C=O)とアミド基(N-H)基が分子内、分子間および溶媒分子と水素結合等の相互作用するためと考えられている(図3)。なお、溶媒中では、溶媒分子とも相互作用すると考えられており、溶媒の選択によってそれぞれ異なる吸収極大波長が得られることが報告されている。(590nm:四塩化炭素、604nm:クロロホルム、610nm:エタノール)⁶⁾

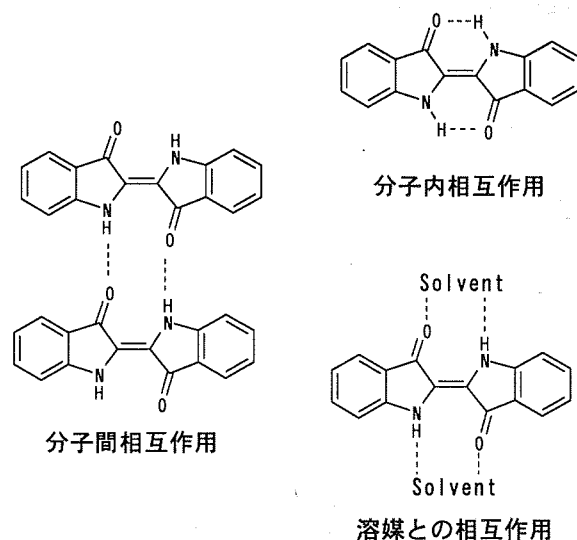


図3 インジゴにおける種々の相互作用

吸収極大波長を比較すると、綿に染着したインジゴでは固体状態のインジゴとほぼ一致し、ポリエステルの染着したインジゴでは溶媒中のインジゴとほぼ一致することがわかった。インジゴは分子間での結合により、綿では層をなし結晶化して染着していると考えられている⁷⁾。

また、綿—インジゴに働く染着力の主体はファンデルワールス力であるが、それほど大きい結合力ではないとされている⁷⁾。同インジゴ添加量で比較したときに、ポリエスエルの方が綿よりも反射率が小さい結果が得られたが、インジゴの染着力がそれぞれの繊維に対して異なるため、ポリエステルと比較して、綿ではそれほど染着できなかったものと推察される。ポリエステル—インジゴに働く染着力の詳細は不明であるが、綿よりも染着力は強いと考えられる。したがって、綿における波長シフトは綿—インジゴ間に働く水素結合等による相互作用の影響は小さく、インジゴ同士の水素結合によって主に引き起こされていると考えられる。吸収極大波長から、綿でのインジゴは分子間で水素結合した状態で染着し、一方のポリエステルでのインジゴは、分子間で水素結合を取らない状態で染着していると推察される。

同じインジゴを用いても、インジゴの波長が染着後の綿とポリエステルで大きく異なる原因として、染色操作前後でインジゴ染料の固体状態が変化していることが予想された。固体のインジゴは水に不溶であり、インジゴは針状に結晶化した状態で存在している。インジゴ染料で繊維を染色するためには、一度水に可溶性の還元状態にする必要がある。この過程においてインジゴ染料の固体構造がくずれ、その後の酸化工程で再び繊維中で固体となって染着する。そこで、染色操作に伴う結晶構造の変化について、X線回折により調べた結果を図4に示す。

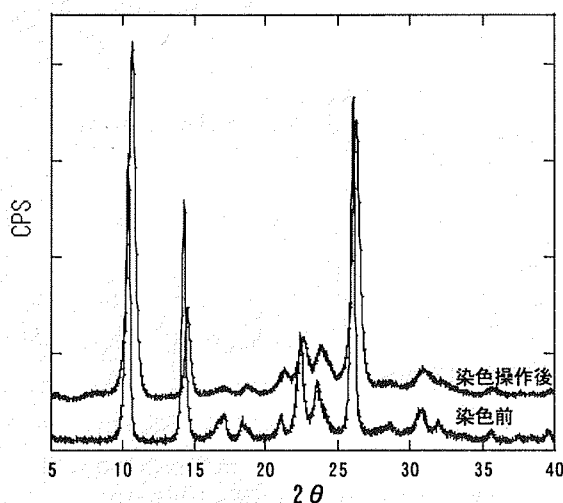


図4 染色操作前後におけるインジゴの粉末X線回折結果

当初、繊維に染着した状態における結晶構造の同定を試みたが、綿、ポリエステルともにインジゴの結晶構造はX線回折から検出できなかった。繊維内に染着したインジゴ量は繊維に対して数%程度しかなく、X線回折で検出される

に必要な量に満たなかったためと考えられる。

このため、染色操作を行って溶液から回収されたインジゴの粉末測定により結晶構造を同定した。その結果、インジゴの結晶構造は染色操作前後で変化は認められず、同じ結晶物として回収されることが確認された。また回収されたインジゴも染色操作前と同じ色相であり、綿とポリエステルでの波長シフトは結晶構造から確認できなかった。

染着状態を解明するため、インジゴとほぼ同様の分子構造をもつテトラプロモインジゴを用い、綿とポリエステルの反射スペクトルを測定した結果を図5に示す。

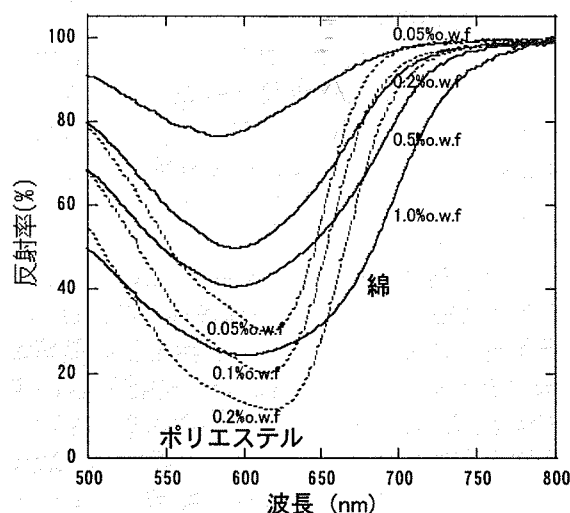


図5 綿・ポリエステルの染色したテトラプロモインジゴの反射スペクトル

テトラプロモインジゴで染色した場合、綿とポリエステルとで吸収極大波長の違いがインジゴで染色したときほど生じないことがわかった。テトラプロモインジゴは、ベンゼン環の臭素基が立体障害となり、分子間での結合をとることができないため、吸収極大波長は溶液中では615nm、固体状態では600～614nmに存在する。インジゴと比較してテトラプロモインジゴでは波長シフトがほとんど生じないことが知られている⁸⁾。繊維—染料間で強い水素結合が生じるならば、吸収極大波長変化を伴う、分子構造変化が引き起こされると考えられる。しかしながら、綿、ポリエステルともに波長シフトは生じず、吸収極大波長に与える影響はほとんど認められなかった。したがって繊維—染料間の相互作用による波長シフトはほとんど生じていないものと考えられる。

染料が染着される繊維の非晶質領域は綿と比べてポリエステル繊維ではより緻密で小さいと考えられている⁹⁾。そのため、ポリエステル繊維

維に染着したインジゴはポリエステル为非晶質領域で多分子染着ができず、単分散の形で染着した結果、綿と異なる吸収極大波長を示したと推察される。

4 まとめ

綿、ポリエステル繊維に染着したインジゴの反射スペクトルは染料濃度に関係なく、綿とポリエステルとで全く異なることがわかった。しかしながら、粉末試料では染色操作によるインジゴ結晶構造の変化は確認できなかった。インジゴは分子間結合によって、波長シフトすることが知られている。綿では分子間結合をとる多分子状態で染着しているが、ポリエステル中のインジゴは単分散状態で染着していると推察された。分子間結合をもたないテトラプロモインジゴでは、綿、ポリエステルともに水素結合による波長のシフトは生じないことがわかった。

参考文献

- 1) 前嶋義夫, 乾拓雄, 石原彰, 木野浩成: 静岡県浜松工業技術センター研究報告, 4, 13 (1994).
- 2) 坂本恭士: 特開平9-279485
- 3) Etters, J. N.: Am. Dyest. Rep., 88, 13 (1999).
- 4) 本行節暉, 内山真喜雄, 國藤勝士, 森脇紘輝: 特許3129674号
- 5) 木村光雄, 清水慶昭: "染色用語の基礎事典", 関西衣生活研究会 (1991)p.12.
- 6) A. R. Monahan and J. E. Kuder: J. Org. Chem., 37, 4182 (1972).
- 7) 坂川哲雄, 越田均, 中山隆幸: 染色工業, 39, 210 (1991).
- 8) J. Weinstein and G. M. Wyman: J. Am. Chem. Soc., 78, 2387 (1956).
- 9) トーマス・ビッカースタッフ: "染色の物理化学", 丸善(1957)p.460.