

天然染料を用いたセルロースナノファイバーの染色

材料・素材技術グループ 井内 俊文、野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健
アライアンス推進グループ 上坂 貴宏

要旨

セルロースナノファイバー（以下 CNF）は、植物の細胞壁に含まれる繊維質をナノ化した材料であり、有限な化石資源由来材料に代わる次世代のバイオマス材料として注目されている。これまでに著者らのグループでは、合成染料による CNF の優れた染色性を明らかにし、従来 CNF に期待される強度や耐熱性と同時に材料着色を実現できることを示した。一方、石油由来の繊維や染料を使用し、大量生産、消費、廃棄するファストファッションは持続不可能なビジネスモデルであり、そこからの脱却が渴望されている。このような状況下において、天然染料を用いた植物由来の CNF の染色技術の確立は、サステナブルな資材の普及に繋がることから繊維産業の持続性実現の一助になると考えた。そこで本研究では、CNF の染色性を明らかにするため、綿を比較対象として、藍染めとカチオン化処理による天然染料染色を検討した。その結果、CNF と綿では、染料によって染着濃度が大きく異なることが分かった。また、得られた着色 CNF は水分散液状態で混ぜ合わせるだけで調色が可能であり、さらにその分散液をろ過・乾燥して得た薄膜の耐光性は、綿に比べ大きく向上していることがわかった。

キーワード：セルロースナノファイバー、天然染料染色、藍染め、茜染め、カチオン化

1. 緒言

近年、地球規模の気候変動などの環境問題が顕著となる中、持続可能な開発目標 (SDGs) に対する意識が高まっている。SDGs 達成のため、身の回りの衣類やプラスチック製品などの消費財において、使い捨てから循環利用への移行、さらには持続可能なバイオマス資源の活用が模索されている。地上における最大のバイオマスは植物であり、その構成成分であるセルロースは、植物の細胞壁内に繊維質として存在する。セルロースナノファイバー（以下 CNF）は、この繊維質を抽出し、機械的もしくは化学的にナノサイズまで解繊して製造されたものである。国内に豊富に存在する木材資源の有効活用や脱炭素社会の構築という観点から利用が進んでおり、具体的には樹脂強化繊維、フィルター、エレクトロニクスデバイス、食品、医薬、化粧品分野¹⁾ などへ展開されつつある。そのような中、著者らのグループは、長年にわたって蓄積された綿や麻といったセルロース繊維の染色加工技術を駆使し、合成染料を用いた CNF の染色加工技術を検討²⁾ し、その応用によって化学修飾³⁾ や金属吸着⁴⁾ についても展開を進めている。

他方、繊維産業においてはファストファッションによる合成繊維の大量製造、消費、廃棄、そしてその合成染

料による染色加工は水質汚染を招いている。水質汚染は当該地域に留まらず、合成繊維のマイクロプラスチック化などによって世界的に拡大している。このような状況を改善する方策の一つにスローファッション⁵⁾ がある。スローファッションでは廃棄物の抑制に加え、循環型経済の促進と成長モデルからの脱却が提唱されている。それは製品の長寿命化やレンタルといった新しい所有のかたちなど、消費者を含めた意識改革によって現行のファストファッションモデルを放棄することで、繊維産業が再び安定したビジネス環境を構築するものである。

染色加工についても環境問題を考慮した加工法が求められており、天然染料染色を一つの可能性として提示できる。天然染料は自然由来の草木や昆虫、地衣類、鉱物由来の色素であり、合成染料が登場するまで世界中で使用されてきた。天然染料の多くは絹やウールの様なタンパク繊維に対して染着するものであり、色材の収集や抽出などにも手間がかかることから、歴史的には多彩な衣類を着用できたのは特権階級に限られていた。一方、庶民は樹皮や草皮由来のセルロース繊維を衣類として使用しており、それらを直接染色できる柿渋や藍といった染料を利用していた。すなわち、CNF を天然染料で染色する場合、直接染色が可能な一部染料を除き染色に適し

た置換基導入などの前処理が必要となることが予想される。

以上より本研究では、CNF に対する天然染料染色の可能性を検討することを目的とし、CNF への藍による直接染色と、カチオン化処理をしたうえでの天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）を実施し、それらの色彩と耐光性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試薬

本研究で使用した CNF は、株式会社スギノマシン製の BiNF-i-s（標準繊維長グレード、重合度 650、CNF 濃度 5 wt% 水分散スラリー）である。また、比較として未シルケット加工の綿生地を準備した。染色には洛東化成工業株式会社の RK カラー（草木染料インド藍 (2IN-10U)、あかね (7AK-HPG)、クスノハガシワ (5KS-HPG)、媒染剤アルミ原液 (MO-A3)、デスコ R（インジゴ溶解剤）を使用した。なお、染色における染料投入量は、被染物に対する重量比（%o.w.f.）として、CNF 濃度は水との割合（浴比）として表記する。カチオン化剤には、洛東化成工業株式会社のカチオテック MRC（汎用カチオン化剤）を用いた。染色基本試薬として、ハイドロサルファイトナトリウムはナカライテスク株式会社製（化学用）、水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬株式会社製（特級）、酢酸は富士フィルム和光純薬株式会社製（特級）を用いた。

2.2 CNF の藍染め処方（直接染色）と水分散液の色彩評価

藍に含まれるインジゴは、強い分子内水素結合により水に不溶な顔料となっている。その為、一般的なセルロース繊維の染色では還元して水溶性のロイコ体で染色に用い、繊維内部にロイコ体が浸透した後、酸化することで染着させる。これら酸化還元反応を図 1 に示す。CNF の染色においても同様にロイコ体の状態で染色を行い、空気酸化によって染着させた。図 2 に CNF の染色処方を示す。染料は洛東化成工業株式会社の処方⁶⁾に従い、藍に対して溶解剤デスコ R を重量比で半分加え、熱水を適量加えて攪拌した。続いて水酸化ナトリウムとハイドロサルファイトナトリウムを各 0.8 g/L 濃度になるよう添加して還元処理し、浴比 1:120 まで水を加えてロイコ体の染料液とした。本研究では、CNF に対して藍を染料投入量 5 ～ 100 %o.w.f. で変化して添加し、染色試

験機（Mathis 社製、Turby Type T）により 35℃、60 分の条件で染色試験を実施した。染色後は得られた着色 CNF をろ過して、ろ塊を熱水で洗浄して未固着の染料を洗い流した。得られた着色 CNF の色彩は、水分散液を分光測色計（コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-3700A）により測色することで評価した。

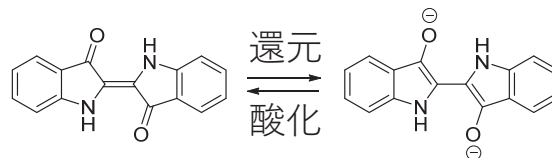


図 1 インジゴの酸化還元反応
(左) 不溶性、(右) ロイコ体（水溶性）



図 2 CNF の藍染め処方

2.3 CNF のカチオン化及び天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）処方と水分散液の色彩評価

吸着サイトが存在しないセルロース繊維の天然染料による染色では、古くから呉汁と呼ばれる大豆タンパクを使用した前処理が行われてきたが、近年では化学処理による方法が主流となっている。特に、カチオン化処理による四級アンモニウム基の導入は染料を効率よく吸着させることから、排水の汚染低減や無塩染色へのアプローチが検討されている^{7, 8)}。そこで洛東化成工業株式会社のカチオテック MRC を用いて CNF をカチオン化し、天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）を行った。カチオン化の処方を図 3 に示す。カチオン化は、洛東化成工業株式会社の処方⁶⁾を参考に、カチオテック MRC 25 g/L、水酸化ナトリウム 5 g/L の濃度条件で、浴比 1:100 として染色試験機（株式会社テクサム技研製、MINI-COLOUR-12EL）により 80℃、30 分の反応条件で実施した。反応後、カチオン化 CNF をろ過して、ろ塊を熱水にて洗浄した。その後、酢酸水溶液（2 g/L）中でカチオン化 CNF を再分散することで中和し、再度ろ過して、ろ塊を熱水洗浄した。

カチオン化した CNF のカチオン化率を酸性染料染色により評価した。モノスルホン酸型の酸性染料であるアシッドオレンジ 7（東京化成工業株式会社製）を用いて、

既報¹⁰⁾を参考に簡易的な染色試験を行った。カチオン化 CNF にアシッドオレンジ 7 を染料投入量 4 %o.w.f、酢酸を 1 g/L 濃度となるよう添加し、浴比 1:100 の条件で染色試験機 (Mathis 社製、Turby Type T) により 95 ℃、60 分染色試験を行った。染色後、CNF をろ別した染液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計 (株式会社日立製作所製、U-3010) により測定した。アシッドオレンジ 7 の λ_{\max} (485 nm) における吸光度から、CNF に対するアシッドオレンジ 7 の吸着量、すなわち置換基導入率 (mmol) を算出した。また、同様の試験を綿生地に対しても行い、カチオン化率の違いを比較した。なお、カチオン化率は繊維 1 kg 辺りの置換基導入率 (mmol/kg) として評価した。

得られたカチオン化 CNF に対して、RK カラーによる染色を行った。多くの天然染料は染色だけでは呈色せず、金属イオンによる媒染という工程を必要とする。媒染によって、天然染料に含まれる色素は金属イオンと錯形成することで発色、定着する。ここで、一般的には先に媒染を行う先媒染と、後で媒染を行う後媒染があり、媒染のタイミングによって色素の吸着メカニズムが異なることが示唆されている⁹⁾。すなわち、媒染方法により着色に限らず、堅ろう度についても影響があると予想され、一方で濃色化という観点からは繰り返しの染色が必要となる。しかしながら、CNF は比表面積が大きく染色及び洗浄の工程が長くなるため、染色と媒染を同時に行い染色する同時媒染 (Meta-mordanting) により染色工程の短縮化を図った。図 4 に染色工程を示す。本研究では、あかね、クスノハガシワに対して Al 媒染を行った。あかね、クスノハガシワは染料投入量 100 %o.w.f. でそれぞれ染色を行い、Al 媒染剤は 10 %o.w.f. 使用した。水を加えて浴比 1:100 に調整し、染色試験機 (Mathis 社製、Turby Type T) により 90 ℃、30 分の条件で染色試験を実施した。なお、あかねについては淡色であったため、更に染料を追加し 500 %o.w.f. で染色を行った。染色後はろ過し、ろ塊を熱水で繰り返し洗浄し、染料が CNF に吸着されていることを確認した。また、得られた着色 CNF の色彩は、藍染めの場合と同様に水分散液を分光測色計 CM-3700A により測色した。色差 ΔE^*_{ab} については、測色で得られた L^* 、 a^* 、 b^* の値を用い、未着色の基準色との差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* から以下の式で算出した。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

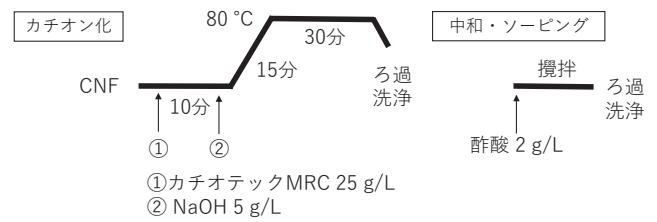


図3 CNFのカチオン化処方

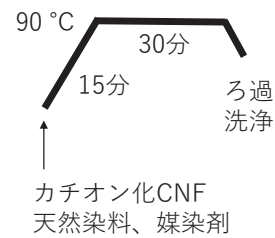


図4 カチオン化 CNF の天然染料染色処方

2.4 藍染め CNF 及び天然染料染色 (あかね及びクスノハガシワ) CNF の色彩評価

測定に用いた CNF 薄膜は、染色した CNF 1.0 wt% の水分散液 20 g をろ過して、室温で乾燥することで作製した。また、CNF 薄膜に対する比較として、同様の染色試験を行った綿生地も準備した。綿生地の染色、カチオン化処方は CNF の場合と同一とし、浴比のみ 1:30 に変更した。本来浴比を揃えて実験・比較したいと考えていたが、CNF を浴比 1:30 で染色するには粘度が高く、攪拌が困難となる。他方、生地に対して 1:100 で染色試験を行う場合、染色試験機の容量の都合上一度に染色できる量は極めて少なくなる。以上の理由から、被染物に応じて浴比を変更して染色試験を行った。また、染色後に洛東化成工業株式会社のハイデスコ PNC (ソーピング剤) による 70 ℃、10 分の洗浄工程を追加した。藍染めについては比較的濃色であったため、染料投入量 10 %o.w.f. 条件で染色し、ハイデスコ PNC 2 g/L で 70 ℃、10 分の洗浄後、別途酢酸水溶液 (1 g/L) 中で 40 ℃、5 分間洗浄を行うことで未染着の染料を洗浄した。なお、綿生地のクスノハガシワ染色のみ同時媒染での染色結果が淡色かつムラ染めとなったため、染色後に 70 ℃、20 分条件で後媒染したものをサンプルとして用いた。染色した CNF 薄膜及び綿生地の測色には、分光測色計 (コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-2600d) を用いた。

2.5 藍染め CNF 及び天然染料染色 (あかね及びクスノハガシワ) CNF 薄膜の耐光性試験方法

天然染料は耐光性が低いことが課題とされているが、

染料が同じであっても繊維種や染色方法によって光安定性が大きく左右される。その為、染色した CNF 薄膜について綿生地と比較した耐光試験を実施した。また測定に際して、CNF 薄膜と綿生地の色彩の濃淡を揃えるため、藍染めは染料投入量 10 %o.w.f、あかね、クスノハガシワ染めは染料投入量 100 %o.w.f で染色したサンプルを試験に供した。耐光試験は CNF 薄膜及び綿生地に対して、紫外線カーボンアーク灯形耐光試験機（スガ試験機株式会社製、U48）による光照射を 96 時間行い、分光測色計 CM-2600d によって光照射前後の吸光度変化から評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 CNF の藍染め（直接染色）

図 5 に染料投入量 20 %o.w.f で藍染めした 0.1wt% CNF 水分散液の透過スペクトルを示す。以下、可視光領域（380～780 nm）において、最も透過率の低い（吸収が大きい）波長をピークトップとする。ピークトップである 660 nm における透過率は 0.5% となっており、希釈された水分散液でも十分な濃色となった。また、染料投入量を変化して染色した 0.1wt% CNF 水分散液の

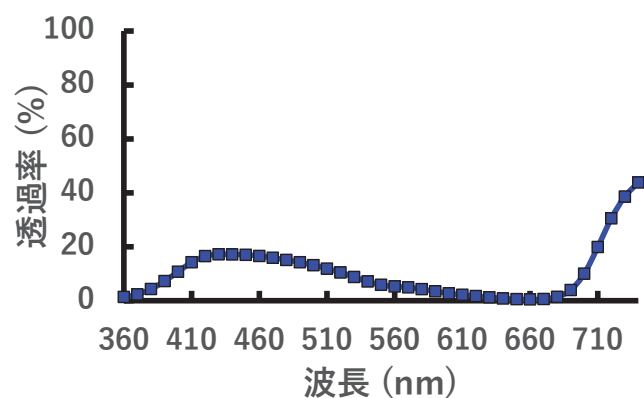


図 5 藍により染色（20 %o.w.f）された 0.1 wt% CNF 水分散液の透過スペクトル

ピークトップ（660 nm）における透過率変化を測定したところ、染料投入量 10 %o.w.f での透過率は 4.3 % 程度であるが、20 %o.w.f 付近で飽和して透過率が 1 % 以下となっていることを確認した¹¹⁾。この様に CNF の藍染めでは、化学処理なしで優れた染着性を得られた。

また、染料投入量 10 %o.w.f で綿及び CNF を染色し、測色によって色彩を比較した。これらの測色結果を表 1 に示す。なお、L* 値は明度を表しており、a* 値は正に大きいほど赤色が強く、負に大きいほど緑色が強い。また、b* 値は正に大きいほど黄色が強く、負に大きいほど青色が強いことを示している。綿生地（No.4）は L* 値が 40.7 と高く、b* 値が -22.7 と負に大きいことから明るい藍色、CNF 薄膜（No.1）は L* 値が 28.6 と低く、b* 値が -7.0 であることから暗い藍色を呈した。これは藍染めにおいて、CNF の染着濃度がより高いことを示唆している。

3.2 カチオン化 CNF に対する天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）

図 3 に示す処方によりカチオン化した CNF 及び綿生地进行を、アシッドオレンジ 7 により染色、評価したところ、カチオン化率は各々 101.3 及び 61.7 mmol/kg であった。これは解繊が進んだ CNF には、綿生地よりもアニオン性を示す一級水酸基が多く存在するためであると考えられる。このカチオン化 CNF において、天然染料による染着性の違いを評価した。図 6 にあかねとクスノハガシワにより染色したカチオン化 CNF 分散液の透過スペクトルを示す。あかねではピークトップ（500 nm）における透過率が染料投入量 100 %o.w.f で 58 %、更に 500 %o.w.f を添加しても 46 % 程度であった。他方、クスノハガシワの染料投入量 100 %o.w.f では、目視で良好に着色しており、ピークトップ（380 nm）で透過率 7.5% となった。なお、未着色の CNF を基準に測色結果から色差を算出すると、あかねでは染料投入量 100 %o.w.f で

表 1 CNF 薄膜と綿生地の天然染料染色の測色結果

No.	測色物	染料		L*	a*	b*
1	CNF 薄膜	藍	10 %o.w.f.	28.6	1.6	-7.0
2	CNF 薄膜	あかね	100 %o.w.f.	69.9	17.4	8.3
3	CNF 薄膜	クスノハガシワ	100 %o.w.f.	62.6	21.9	56.2
4	綿生地	藍	10 %o.w.f.	40.7	-3.2	-22.7
5	綿生地	あかね	100 %o.w.f.	69.4	18.5	7.4
6	綿生地	クスノハガシワ(後媒染)	100 %o.w.f.	72.0	7.3	39.2

色差 1.5、500 %o.w.f.でも 9.2 程度であるが、クスノハガシワでは色差 22.0 まで向上した。

次に天然染料により染色した CNF の薄膜と綿生地（綿生地）の染色性を測色により比較した（表 1）。あかねは綿生地と CNF 薄膜で L* 値、a* 値、b* 値がいずれも ± 1 程度に収まっており、染色性は同様であった。他方、クスノハガシワを比較すると、CNF 薄膜は L* 値が 62.6 であるのに対して綿生地は 72.0 と明度が若干高く、b* 値（黄方向）は CNF 薄膜で 56.2、綿生地で 39.2 と大きく差が出た。クスノハガシワはロットレリンという色素が含まれており、ベンゾピラン骨格に複数の吸着サイトとなる OH 基を有している。その為、金属イオンの配位が容易であり、同時媒染では染色速度が制御できずにムラになりやすい。以上より、綿生地では後媒染による染色を行っているが、CNF の場合は繊維がナノファイバー化されているため、同時媒染であってもムラを心配する必要はない。よって、同時媒染で染色した CNF の方が濃色となっており、この様な特性を持つ色素を用いた染色には有利であると考えられる。

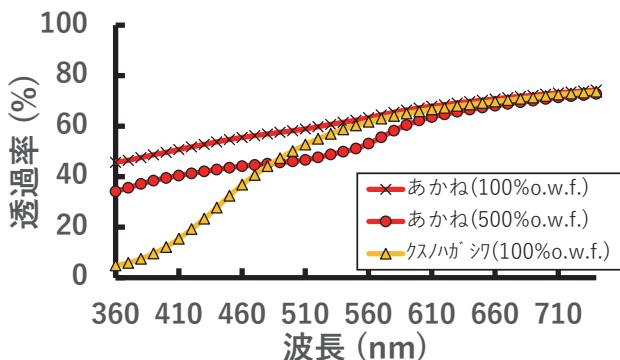


図 6 あかね /Al 媒染 (100、500 %o.w.f.)、クスノハガシワ /Al 媒染 (100 %o.w.f.) で染色されたカチオン化 CNF の 0.1 wt% 水分散液の透過スペクトル

3.3 藍染め CNF (直接染色) 及び天然染料染色 CNF (あかね及びクスノハガシワ) の混色

天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）においては、染色と媒染を行う都合上、合成染料の様に色材を複合化して調色することはできないため、染色を繰り返す重ね染めが一般的である。また、藍染めについても染色中に別の色材を加えて調色することはできない。一方、着色 CNF はそれ自体が色材として機能しており、藍染めまたは天然染料染色（あかね及びクスノハガシワ）された CNF 水分散液を任意の割合で混ぜ合わせることで、容易に調色することができる。図 7 に藍染め（10

%o.w.f.）とクスノハガシワ（100 %o.w.f.）によって染色した CNF を混色した例を示す。混色されたサンプルの透過スペクトルは、藍とクスノハガシワに由来するそれぞれのスペクトルを重ね合わせた形状となっている。図中に写真を示すが、濃色の藍染め CNF に対して 2 倍量のクスノハガシワ染色 CNF を混合することで緑色に調色できることを確認した。

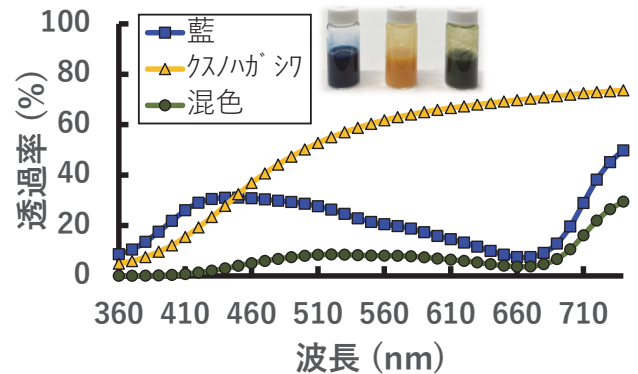


図 7 染色された CNF 分散液及びその混合分散液の透過スペクトルとその外観（写真は左から、藍、クスノハガシワ、藍：クスノハガシワ=1:2 の混色）

4 藍染め CNF (直接染色) 及び天然染料染色 CNF (あかね及びクスノハガシワ) の耐光性

染色された CNF 薄膜に対して、耐光試験による吸光度変化を測定した結果を図 8 に示す。また、比較として同様に染色した綿生地を試験に供した。96 時間光照射後の CNF 薄膜の吸光度は、あかねで 83 %、クスノハガシワで 96 % である一方、綿生地の場合はそれぞれ 47 %、55 % まで低下していた。藍染めの場合も CNF 薄膜では 98 % とほぼ吸光度に変化がないが、綿生地では 75 % まで低下していた。これらの結果は CNF を被染物とすることで、色素の光分解が阻害されていることを示唆している。それらの詳細は明らかではないものの、生地と比

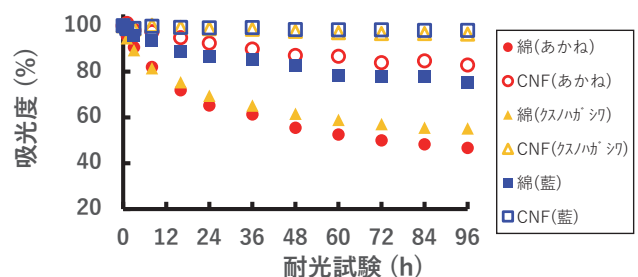


図 8 染色された CNF と綿生地に対する耐光試験前後の吸光度変化

較して色素のおかれた環境を比較すると、CNF の高い酸素バリア性が関与している可能性がある。なお、同様の結果は合成染料など、他の染料を用いた場合でも観測¹²⁾されており、染色された CNF を色材として使用することで耐光性の改善に寄与できる可能性が示された。

4. 結論

CNF に対して藍染めによる直接染色と、カチオン化処理後に同時媒染により天然染料（あかね及びクスノハガシワ）で染色する方法を検討した。これらの染色された CNF は、洗浄後に染料の流出が認められないことから、CNF に染料が染着しているものと判断した。一方、同条件で染色した綿生地とは色彩が異なったことから、同じセルロース繊維においても繊維サイズや繊維表面の水酸基量などによって、媒染方法も含めた最適な染色処方の開発が必要なが示唆された。また、これらの染色された CNF の水分散液は容易に混色による色調表現が可能であり、天然染料を担持した色材として利用できる。さらに、その分散液をろ過・乾燥し得た CNF 薄膜の耐光性は、通常の綿生地を染色したものに比べ、向上していることが分かった。引き続きこれら CNF の特性を有効活用した色材としての用途を検討したい。

参考文献

- 1) ナノセルロースフォーラム編：“図解よくわかるナノセルロース”，日刊工業新聞社（2015）.
- 2) 上坂貴宏, 井内俊文：繊維学会誌, 76 巻 11 号, 469 (2020).
- 3) 井内俊文, 上坂貴宏：令和 2 年度京都市産業技術研究所研究報告 (No.11), 68 (2021).
- 4) 井内俊文, 上坂貴宏：令和 3 年度京都市産業技術研究所研究報告 (No.12), 30 (2022).
- 5) K. Niinimäki, G. Peters, H. Dahlbo, P. Perry, T. Rissanen, A. Gwilt: *Nat. Rev. Earth Environ.*, 1, 189 (2020).
- 6) 洛東化成工業株式会社技術資料「草木染め＜RK カラー＞」
- 7) T. Akte, A. K. M. M. Millat: *Int. J. Text. Sci.*, 6 (2), 21 (2017).
- 8) A. Wu, W. Ma, Z. Yang, S. Zhang: *Polymers*, 14 (24), 5546 (2022).
- 9) 清水慶昭他：日蚕雑, 52 (3), 226 (1983).
- 10) 澤裕子他：武庫川女子大学紀要（自然科学）, 49, 49 (2001).
- 11) 井内俊文：加工技術, 58 巻 6 号, 316 (2023).
- 12) 能木雅也監：“セルロースナノファイバーの研究と開発：現状と将来展望”，シーエムシー出版（2024）.