茜色素の形成する金属錯体と耐光堅ろう度への影響

(京都市産業技術研究所) 〇井内 俊文、野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健

【緒言】大量消費社会による地球規模の環境破壊が問題視されている昨今、持続可能な染色加工技術として、天然繊維や天然染料が再び注目を浴びている。天然染料のうち茜は、古代から世界中で赤色の染料、顔料として利用されているが、複数種のアントラキノン誘導体が混在して含まれていることから色素の構造と物性の相関に関して十分に検証が進んでいない。ここで、天然染料の染色には媒染と呼ばれる金属イオンへの浸漬工程があり、天然染料が金属イオンと有機金属錯体を形成することで発色・定着する。このため、色相の違いは形成する有機金属錯体の違いを示唆しており、染色方法によって耐光性を含む物性が大きく異なると予想される。一般に天然染料は消費性能が低いことが指摘されているが、茜色素を形成するアントラキノン骨格は耐光性、耐熱性に優れており、消費性能の問題は色素本来の性能を活かせていない可能性がある。その為、より安定な有機金属錯体を分子設計し、染色処方を工夫することで茜染めの耐光性向上が期待できるのではないかと考えた。

【実験】本研究では日本茜の主成分として含まれる Purpurin (PR)に着目し、染色処方の検討と耐光性向上を目指した。図1に PR の構造を示す。量子化学計算によって1位、2位の脱プロトン化について計算すると、2位のプロトンが脱離した構造の方がエネルギー的に安定であった。この結果は9位又は10位の酸素が隣接すると水酸基と分子内水素結合を形成するためと考えられる。よって脱プロトン化は2位、1位の順番と予想され、金属配位もこの位置と予想

図1PRの分子構造

される。しかしながら、形成する金属錯体の熱力学的な安定性は、1,9 位での配位が安定であると報告されている[1]。以上の背景から、染色時に pH を調整して 1 位の脱プロトンを促進し、より耐光性の高い

色素の形成を達成できないか検討した。染色実験には絹布帛を用い、1 %o.w.f.濃度で 30 ℃、60 分の先媒染を行った後、1 %o.w.f.濃度で 90 ℃、45 分間染色試験を行った。また、酸性条件は酢酸、塩基性条件はソーダ灰を加えて pH を調整した。染色後は、紫外線カーボンアーク灯形耐光試験機(U48, スガ試験機)と測色計(CM-2600d, Konica Minolta)により色素の光耐久性を評価した。

【結果と考察】当初、AI 媒染による比較を行ったところ、塩基性条件で染色した絹布では色素の分解速度が著しく低減した[2]。続いて Fe 媒染で同様の染色試験を行った。一般に Fe 媒染は複数種の錯体が混在し、可視域全体で光反射を示すが、今回塩基性条件で染色した布帛は半値幅が明らかに減少しており、形成する錯体が限定的であることを示唆している。参考のため図 2 に K/S 値に変換したスペクトルを示す。また、染色布帛の耐光試験結果を図 3 に示す。結果は塩基性条件で染色した布帛が最も耐光性に優れており、26 時間の光照射で色素の減少が9%程度にとどまった。AI 媒染の場合は酸性、中性で同程度の減少傾向を示したが、Fe 媒染の場合は差がでており、26 時間光照射により中性、酸性でそれぞれ 16%、23%の減少が観測された。

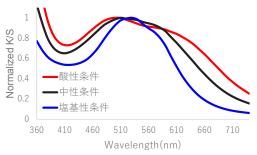


図2PR/Fe 媒染で染色した布帛のK/S値

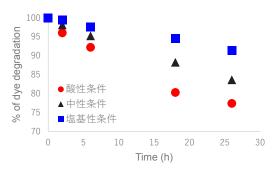


図3 耐光試験による染料分解挙動の差

【参考文献】 [1] L. Carta et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **2014**, 16, 2897. [2] 井内俊文,野口広貴,仙波健,日本繊維機械学会第 76 回年次大会,F1-11 (2023).

The impact of the light-fastness on metal complexes formed by madder., Toshifumi INOUCHI, Hiroki NOGUCHI, Akihiro ITO, Takeshi SEMBA: Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Culture, Building #9 South, Kyoto Research Park 91 Chudoji Awata-Cho, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8815, Japan, Tel: 075-326-6100, Fax: 075-326-6200, E-mail: t.inouchi@tc-kyoto.or.jp