

ウルトラファインバブル水を用いた各種繊維の染色

Various Fabric Dyeing with Water Containing Ultra-Fine Bubbles

安川あけみ*・服山 桃子*・井畑杏莉沙*

Akemi YASUKAWA*・Momoko FUKUYAMA*・Arisa IHATA*

要 旨

ウルトラファインバブル（UFB）水を用いて、天然植物色素－綿（無媒染および Al^{3+} 媒染）、直接染料－綿、酸性染料－羊毛ならびに分散染料－ナイロンの各組み合わせについて、4回までの重ね染めをおこない、純水による染色と比較したところ、酸性染料－羊毛の系で濃色化が認められ、酸性染料－羊毛および分散染料－ナイロンの系で、わずかに ΔE^* 値ならびに C^* 値の増加が認められた。UFB 水の表面張力は純水よりも少し低い値を示したが、狭隘な管の通過、攪拌、測定の繰り返しにより、純水とほぼ同様の値を示すことがわかった。また、滴下法により布への吸水速度を測定したところ、UFB 水は純水に比べて吸水が速かったが、狭隘な管の通過や攪拌によりこの効果が消失することがわかった。以上より、水中の UFB は壁面への接触等で消失することが考えられ、染色への応用において、気泡を維持しつつ染色を継続することにより、一層の効果が期待できることがわかった。

キーワード：ウルトラファインバブル、染色、綿、羊毛、ナイロン

1. 緒言

昨今、我々の生活の様々な場面でファインバブル（FB）水が利用されるようになった¹⁻⁶。FB 水とは人工的に発生させた直径 $100 \mu\text{m}$ 以下の気泡を含有する水であり、養殖カキの赤潮被害からの救済に端を発して日本で生まれた技術である³。通常の大きさの気泡は、水中を急激に浮上して水面で破裂して消えるのに対し、FB はゆっくり浮上しながら縮小していき、水中で消滅する。この気泡の縮小は、気泡の内部圧力の上昇と表面電荷の濃縮をもたらす^{1, 3}。FB のうち直径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の気泡はマイクロバブル（MB）と呼ばれ、これらを含有する MB 水は白濁しているので目視可能である。これに対して、直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の泡はウルトラファインバブル（UFB）と呼ばれ、これを浮遊させた UFB 水は無色透明で気泡を視認できないが、数ヶ月という長期間、気泡が水中に存在し続けると報告されている¹⁻⁴。

現在、FB 水は、洗浄、殺菌・消毒、水質浄化、農業・植物栽培、医療・薬品、化学、食品・飲料水、化粧品、液晶・半導体・太陽電池製造、新機能材料製造など種々の分野で利用されている¹⁻⁴。染色分野でも、

酸性染料を用いた羊毛の染色⁵ や、ローズマリーを染色材料とした羊毛の草木染め⁶ において、UFB 水を用いることによる濃色化が報告されている。

一般に、染料は種類により繊維との親和性が異なり、化学染料の直接染料、酸性染料、分散染料は、各々植物繊維、タンパク質繊維、合成繊維を染めるのに適している⁷。植物に含有される天然色素については、アントシアニン類色素が主であるカシスやブドウ果皮を用いると綿布よりも絹布の方が濃色に染まるが⁸⁻¹⁰、ケルセチンが主の茶色タマネギ外皮では、絹布と同様に綿布も濃色に染色される^{11, 12}。

本研究では、種々の染料と繊維の組み合わせにおいて、UFB 水の染色への利用効果を検証した。また、UFB 水と純水の表面張力および布への吸水速度を測定して比較し、UFB 水の性質を知るとともに、染色への効果的な利用方法を検討した。

2. 方法

2-1. 試料と染色液の調製

染色に用いた試料布は、平織物の綿布（金巾 3 号、 96.5 g/m^2 、厚さ 0.20 mm ）、羊毛布（モスリン、 144.0

* 弘前大学教育学部家政教育講座

* Department of Home Economics, Faculty of Education, Hirosaki University

g/m², 0.33 mm) ならびにナイロン布 (タフタ, 70.0 g/m², 0.10 mm) で、いずれも日本規格協会から入手した JIS 染色堅ろう度試験用添付白布である。滴下法による吸水速度測定に用いた試料布は、ポリエステル 65% / 綿 35% 混紡布で、(株)色染社から入手した。綿布は沸騰水中で、羊毛布、ナイロン布および混紡布は 30°C の水中で、10 min の攪拌を 2 回繰り返して精製した。染色には 5 × 5 cm² の大きさに裁断した布を一旦濡らした後、絞って用いた。

天然植物染料として茶色タマネギ外皮を用い、綿布を染色した。化学染料として、綿布には直接染料 (シリアス S. スカーレット BN) を、羊毛布には酸性染料 (デルクスブルー F-R) を、ナイロン布には分散染料 (ポリロンイエロー G) を用いたが、これらは(株)田中直染料店より入手した。媒染剤として硝酸アルミニウム九水和物 (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) を、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム (SDS) を用いたが、これらの試薬はナカライテスク(株)より入手した。

各染色液は次のように調製した。タマネギ外皮については、乾燥重量 5 g の外皮を 20 倍の重量の純水 (100 cm³) に浸し、中火で穏やかな沸騰状態を 5 min 間維持して色素を抽出し、火を止めた後、外皮を除去し、染色母液 (標準濃度) を得た。この液は pH 3.7 であり、特に pH 調整せずに用いた。これを純水または UFB 水で 1/4 の濃度に希釈したものを染色液とした。

直接染料および酸性染料については、純水を用いて、0.3% の染料および SDS を溶解させた 50 cm³ の溶液を調製し、沸騰直前まで加熱して標準濃度の染色母液を得、これを純水または UFB 水を用いて 1/20 の濃度に希釈して染色に用いた。分散染料は、純水を用いて、通常の 5 倍濃度である 1.5% の染料および SDS を溶解させた 40 cm³ の溶液を調製し、沸騰直前まで加熱して染色母液を得、これを純水または UFB 水で 1/5 に希釈して標準濃度の染色液とした。

2-2. 布の染色

布の染色は、スクリュウ栓付き 500 cm³ ポリプロピレン (PP) 製容器中で、染色液 10 cm³ に試料布 (5 × 5 cm²) を浸漬しておこなった。タマネギ外皮の無媒染染色では、80°C のオープン中で 30 min 間浸染した。Al³⁺ 媒染では、無媒染染色と同様の染色液に 20 min 浸漬した布を、10 mmol/dm³ の Al³⁺ 溶液中に、25°C で 10 min 浸漬した。3 種の化学染料 (直接染料、酸性染料および分散染料) は、通常、ビーカーを用いて穏やかな沸騰液中で 5 min 染色するが、本研究では純

水と UFB 水の蒸発量の差をなくすため、上述の PP 容器を用いて 100°C のオープン中で 10 min 浸染した。

染色後の布は 1.5 dm³ の水で 2 度振りすぎをした後、40°C のオープン中で 30 min 乾燥した。この浸染と乾燥の操作を繰り返して 4 回まで重ね染めをおこなった。染色液の調製に使用した水は、Sartorius (株) 製アリウム 611 により製造した純水 (>18 MΩ · cm) ならびに(株)テックコーポレーション製マジックナノ MN-20 により製造した UFB 水で、布の精製とすすぎには水道水を用いた。

2-3. 測定方法

染色前後の布は、分光式色彩計 (日本電色工業(株) SE-2000) で CIE L*a*b* を測定し、表面色を評価した。測定範囲は 10 mm φ で、布を 4 枚重ねにし、表裏 4 ヶ所の平均値を求めた。L* は明度、a* は赤み (+) から緑み (-)、b* は黄み (+) から青み (-) を表す。染色前の白布と各々の染色布の色差、ΔL*、Δa* および Δb* を次式に代入して ΔE* を算出した。

$$\Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

ΔE* 値は L*、a*、b* を用いて染色前の白布との色差を 1 つの数値で表したものである。さらに、a* および b* を次式に代入して彩度 C* を算出した。

$$C^* = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

天然色素では pH により溶液ならびに染色布の色彩が変化するものがあるため^{8, 9)}、pH メーター (HORIBA 製 LAQUA F-71) を用いて使用した純水と UFB 水の pH を測定した。

水の表面張力測定は、du Nouy 型表面張力試験器 (大平理化学工業(株)製) を用いて輪環法によりおこなった。各々の溶液について 5 回以上測定し、値の再現性を確認して平均値を求めた。測定はすべて室温 (22 ± 2°C) で行った。本測定では、測定する液体をシャーレに入れて、上方から白金環を浸漬しておこなうが、ビーカーで汲み上げた純水または UFB 水を一旦洗瓶に入れ、細い口からシャーレに入れた場合と、洗瓶を経ずにビーカーから直接シャーレに移した場合で比較した。

布の吸水速度測定は、JIS の滴下法^{13, 14)} を元に修正を加えた。すなわち、直径 18 cm の刺しゅう枠に取りつけた試料布上の重ならない場所に、パスツールピペット (出口の直径 1.08 mm) およびポリエチレン製スポイト (直径 1.84 mm) を用いて、約 1 cm の高さから 1 滴ずつ液滴を滴下して、鏡面反射が消えるまでの時間を測定した。同一条件において 4 ~ 6 回測定して

平均値を求めた。

3. 結果と考察

3-1. 染色布の色調、L*、ΔE* および C*

タマネギ外皮-綿（無媒染）、タマネギ外皮-綿（Al³⁺ 媒染）、直接染料-綿、酸性染料-羊毛および分散染料-ナイロンの各系について、得られた染色布の写真を図1に示している。各染料-繊維の組み合わせについて、1回から4回までの重ね染めと、純水とUFB水を用いて染めた布を並べている。また、表1はこれらの染色布のL*値（明度）を示しており、数値が小さいほど濃色であることを表す。ここで、「1-4回の差」は、「1回目のL* - 4回目のL*」で、数値が大きいほど重ね染めにより濃くなることを示している。また、「純水とUFB水の差」は、「4回目の、純水でのL* - UFB水でのL*」で、UFB水の方が濃い場合をプラスの値で示している。

まず、各系について、純水による染色の重ね染め効果を見ると、無媒染のタマネギ外皮では、「1-4回の差」がある程度大きく、回数が増すとともに濃色になり、重ね染めの効果が認められた。Al³⁺ 媒染すると

無媒染染色布に比べて写真では黄色みを帯びた濃色になっており、L*値の変化も大きく重ね染めによる濃色化が顕著であった。直接染料-綿では、1回から3回までは徐々に濃色になるものの、4回目は3回目と同程度であった。また、酸性染料-羊毛では、回数の増加とともに明確に濃色化した。分散染料-ナイロンでの重ね染めの効果は目視ではほとんど認識できず、L*の変化も非常に小さかった。

次に、純水とUFB水を比較すると、タマネギ綿（無媒染）、タマネギ綿（Al³⁺ 媒染）、直接染料-綿の各系では、UFB水でも重ね染めに対して徐々に濃色化するものの、「純水とUFB水の差」は小さく、UFB水を用いる効果はほとんど認められなかった。特に、タマネギ綿（Al³⁺ 媒染）では、UFB水の方がわずかに薄い結果を示した。これに対して、酸性染料-羊毛では、重ね染めによる濃色化も顕著であったが、UFB水の方がいずれの回数でも濃色に染まるといった結果が得られた。これは文献^{5, 6)}とも一致するもので、UFBの効果と言える。分散染料-ナイロンでは、純水と同様に、UFB水でも重ね染めの効果はわずかであった。

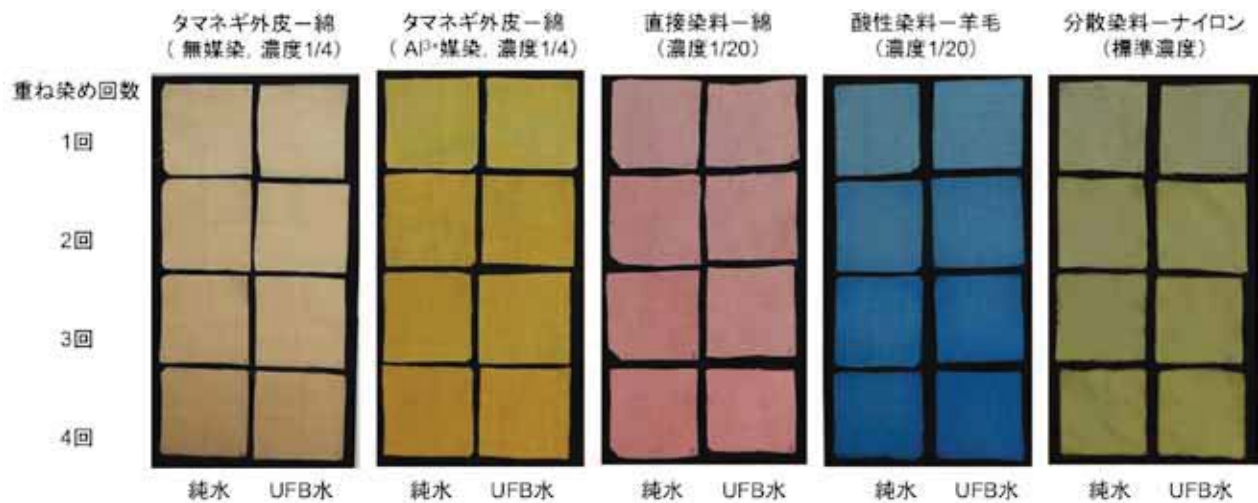


図1. 各種染料により染色した布の写真

表1. 各種染料により染色した布のL*（明度）

重ね染め回数	タマネギ外皮-綿(無媒染)		タマネギ外皮-綿(Al ³⁺ 媒染)		直接染料-綿		酸性染料-羊毛		分散染料-ナイロン	
	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水
1回	84.36	84.43	82.53	82.49	77.13	77.75	61.88	60.50	85.83	85.30
2回	81.19	81.94	77.49	76.57	75.50	76.17	55.84	53.82	85.10	84.85
3回	79.43	79.50	74.56	74.89	73.33	74.60	50.36	47.71	84.21	84.07
4回	78.47	77.74	71.24	71.37	73.33	72.85	46.53	44.78	84.09	83.64
1-4回の差	5.89	6.69	11.29	11.12	3.80	4.90	15.35	15.72	1.74	1.66
純水とUFB水の差	0.73		-0.13		0.48		1.75		0.45	

表 2. 各種染料により染色した布の ΔE^*

重ね染め回数	タマネギ外皮 -綿(無媒染)		タマネギ外皮 -綿(Al^{3+} 媒染)		直接染料 -綿		酸性染料 -羊毛		分散染料 -ナイロン	
	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水
1回	22.55	22.31	49.82	50.76	32.45	31.81	40.11	42.30	32.92	33.31
2回	25.55	24.36	53.09	53.70	35.87	34.57	48.94	51.79	40.28	43.98
3回	26.95	26.24	54.12	54.26	39.33	36.99	56.46	60.13	45.24	48.07
4回	27.12	27.90	56.11	56.82	39.29	40.19	61.08	63.45	48.86	50.74
1-4回の差	4.57	5.59	6.29	6.06	6.84	8.38	20.97	21.15	15.94	17.43
純水とUFB水の差	0.78		0.71		0.90		2.37		1.88	

表 3. 各種染料により染色した布の C^* (彩度)

重ね染め回数	タマネギ外皮 -綿(無媒染)		タマネギ外皮 -綿(Al^{3+} 媒染)		直接染料 -綿		酸性染料 -羊毛		分散染料 -ナイロン	
	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水	純水	UFB水
1回	22.59	22.37	50.64	51.59	28.29	27.91	23.25	24.77	35.30	35.65
2回	24.32	23.38	52.63	52.97	31.31	30.19	29.23	31.16	42.60	46.28
3回	24.89	24.11	52.69	52.97	34.09	32.07	34.24	36.74	47.50	50.31
4回	24.46	24.89	53.46	54.30	34.04	34.80	36.96	38.56	51.11	52.94
1-4回の差	1.87	2.52	2.82	2.71	5.75	6.89	13.71	13.79	15.81	17.29
純水とUFB水の差	0.43		0.84		0.76		1.60		1.83	

表2は、これらの染色布の ΔE^* 値を示している。ここで、「1-4回の差」は、「4回目の ΔE^* - 1回目の ΔE^* 」で、数値が大きいほど重ね染めにより白布との差が大きくなることを示している。また、「純水とUFB水の差」とは、「4回目の、UFB水での ΔE^* - 純水での ΔE^* 」で表し、UFB水の方が染色前の白布との差が大きい場合をプラスの値で示している。重ね染めの効果については、酸性染料-羊毛と分散染料-ナイロンの系で効果が明確であった。分散染料-ナイロンのこの変化は、素データより $+b^*$ (黄み)の増加が寄与していることがわかった。純水とUFB水の比較では、酸性染料-羊毛で最もUFB水の効果が大きく、次いで分散染料-ナイロンでも効果が認められた。

表3は染色布の C^* 値(彩度)を示している。ここで「1-4回の差」は、「4回目の C^* - 1回目の C^* 」で、数値が大きいほど重ね染めにより彩度が高くなることを示している。また、「純水とUFB水の差」を、「4回目の、UFB水での C^* - 純水での C^* 」で表し、UFB水の方が彩度が高い場合をプラスの値で示している。 ΔE^* の結果と同様に、酸性染料-羊毛と分散染料-ナイロンの系で重ね染めおよびUFB水の利用による C^* の増加が見られるが、分散染料-ナイロンの系で最も大きい効果が示されており、写真の目視では

わからない b^* の変化が大きく影響しているものと考えられる。

L^* 、 ΔE^* および C^* の結果において、「純水とUFB水の差」は1つの系を除いてすべてプラスであり、UFB水の方が濃色に染まることを示している。その差はごくわずかで、目視では認識できないものも多いが、少なくとも逆転する場合は非常に少ないことがわかった。

以上の結果から、酸性染料-羊毛ならびに分散染料-ナイロンの系でUFB水を染色に用いることの効果が認められた。ただ、大きな効果ではないため、さらに染色における濃色化等の効果を得るために、UFB水のもつ性質を調べることにした。

3-2. 水のpH、表面張力および布への吸水速度

色素によってはpHにより溶液の色が変化することもあることから^{8,9)}、純水ならびにUFB水のpHを測定した。その結果、純水pH7.0、UFB水pH7.1で、ほぼ違いはなかった。したがって、本研究においては純水とUFB水を比較する際にpHによる影響は考慮しなくてよいと言える。

UFB水は純水に比べて低い表面張力を持つという報告^{2,3)}があることから、両者の表面張力を測定した。結果を表4に示している。「2-3. 測定方法」で述

べたように、洗瓶を経た場合と、洗瓶を経ずにビーカーからシャーレに移した場合で比較すると、洗瓶を経た場合は純水72.6 mN/m、UFB水72.4 mN/mとほぼ同様の値を示したが、洗瓶を経ずにビーカーからシャーレに注いだ場合は両者で異なる結果となった。すなわち、純水では72.8 mN/mと洗瓶を経た場合とほぼ同じ値を示し、測定を繰り返しても変動することはなかったが、一方、UFB水では、初回は65-70 mN/mと純水よりも低い値を示したが、値が安定せず、測定を繰り返すと、しだいに純水とほぼ同じ値へと変化した。

表4. 純水およびUFB水の表面張力 (mN/m)

洗瓶		ビーカー			
純水	UFB水	純水		UFB水	
		初回	繰り返し後	初回	繰り返し後
72.6	72.4	72.8	72.8	65-70	72.8

次に、滴下法により純水とUFB水の、布への吸水速度を測定した。結果を表5に示す。口が太いスポイトを用いた場合は、純水が約80 secで吸水するのに対し、UFB水では約69 secと速いことがわかった。これは、洗浄分野での利用において、UFB水は固体表面と付着物の接触面への浸透力が高いとの報告⁴⁾があることから、この浸透力の高さが布への吸水速度を速くしていると考えられる。これに対し、直径の細いパストゥールピペットを用いた場合は、純水とUFB水で大きな違いはなく39 sec前後であった。なお、純水、UFB水ともに、パストゥールピペットを用いた結果がスポイトよりも速いのは、1滴の水量が少ないためである。

表5. 純水およびUFB水の吸水速度 (滴下法) (sec)

スポイト		パストゥールピペット	
純水	UFB水	純水	UFB水
79.7	68.7	38.7	39.2

以上の吸水速度測定結果と、前項の表面張力の結果を合わせて考えると、UFB水はバルクにはUFBを抱えているものの、洗瓶やパストゥールピペットの細い壁の間を通ったり、勢いよく注がれることで攪拌が起こったり、白金環の浸漬と引き上げを繰り返したりすると、バブルが消失する可能性が考えられる。通常の

大きさをもつ水中の気泡も壁面に接触したり、攪拌されたりすることでより早く消失する現象が観察されるが、UFB水でも似たようなことが起こるのではないだろうか。

これに関連し、表面張力測定は、元々均質な液体の測定を基本としているが、気泡を多く含有したUFB水は水と気体との混合物質である。初回の測定で得られた表面張力が純水よりも低いとしても、見かけの値であり、これを「この液体の表面張力」と言えるのかどうかは疑問である。もっとも、UFBは「希釈できる溶質」とみなされていることから²⁾、その表面張力が刻々と変化していくとしても、その各々が異なる量の気泡を含有した各液体の表面張力と言えるかもしれない。

本研究の染色において、特定の染料-繊維の組み合わせではUFB水の効果が認められたものの、その効果はわずかであり、染色布の目視では認識できない程度のものもあった。したがって、より効果的にUFB水を染色に生かすためには、気泡の壁面への接触や攪拌をできるだけ避け、UFBを消さない状況を作り、UFBを維持して染色をおこなう必要があると考えられる。

4. 結論

直径1 μm以下の気泡を含有するUFB水の、染色における利用を、植物染料-綿(無媒染およびAl³⁺媒染)、直接染料-綿、酸性染料-羊毛ならびに分散染料-ナイロンの各系において検討した。標準濃度または標準よりも希薄な染色液を用いた重ね染めをおこない、純水で染色した場合と比較したところ、次のことがわかった。

- (1) 重ね染めの効果については、程度の差はあるものの、いずれの染料-繊維の系においても、重ね染め回数とともに徐々に濃色に染まることがわかった。
- (2) UFB水の効果については、酸性染料-羊毛の系で純水を用いた場合よりも明確に染色布のL* (明度)が低下し、濃色化が認められた。
- (3) 染色布のΔE*ならびにC* (彩度) 測定の結果、酸性染料-羊毛および分散染料-ナイロンの系で、純水の場合よりも値が高くなり、効果が見られた。
- (4) 表面張力測定の結果、UFB水は純水よりも少し低い値を示したが、狭隘な管を通過させる、攪拌する、白金環の浸漬と引き上げを繰り返すなどの操作により、純水とほぼ同様の値になることがわかった。

(5) 滴下法による布の吸水速度測定より、UFB 水は純水よりも布に速く吸収されるが、表面張力と同様に、壁に触れさせるさせるなどの操作により、純水とほぼ同様の値を示すことがわかった。

(6) UFB 水中の気泡が維持される条件を継続することにより、染色における UFB 水の効果が一層期待できると言える

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究 A、課題番号17H00814）および科学研究費補助金（基盤研究 C、課題番号 18K02201）の助成によりおこなわれた。

参考文献

- 1) 高橋正好、マイクロ・ナノバブルの基礎と洗浄への応用、オレオサイエンス17 (9)、413-419、2017
- 2) 山口庸子、ファインバブルの水系洗浄への導入、オレオサイエンス17 (9)、421-426、2017
- 3) 新井喜博、加速するファインバブル技術の産業化、ARC レポート、(株) 旭リサーチセンター、1-27、2016
- 4) 寺坂宏一、ファインバブル技術のトレンドと課題、化学工学、78 (9)、580-584、2014
- 5) 榎本一郎、染色・仕上げ加工におけるファインバブルの利用、オレオサイエンス17 (9)、427-432、2017
- 6) 天木桂子、ファインバブル水の流動特性と染色への応用、オレオサイエンス17 (9)、433-441、2017
- 7) 矢部章彦、被服整理学・染色化学、光生館、1980、p. 130
- 8) A. Yasukawa, A. Chida, Y. Kato, M. Kasai, Dyeing silk and cotton fabrics using natural blackcurrants, Textile Research Journal, 87 (19)、2379-2387、2017
- 9) 葛西美樹、安川あけみ、神鳥和彦、青森県産黒ブドウ「スチューベン」果皮を用いた染色、繊維製品消費科学、58 (6)、35-43、2017
- 10) 葛西美樹、安川あけみ、黒ブドウ「スチューベン」果皮の染色における媒染効果、繊維製品消費科学、59 (3)、44-54、2018
- 11) 安川あけみ、前田圭香、紫タマネギ外皮による絹布の染色 一茶色タマネギとの比較から一、日本家政学会誌、68 (5)、14-22、2017
- 12) 安川あけみ、前田圭香、紫タマネギ外皮を用いた綿布の染色 一茶色タマネギ外皮との比較および絹布との比較一、日本家政学会誌、69 (1)、18-26、2018
- 13) JIS L 1907、繊維製品の吸水性試験方法、東京、日本規格協会、2004
- 14) JIS L 1907、繊維製品の吸水性試験方法、東京、日本規格協会、2010

(2018. 8. 2 受理)