

會 譽 覺
所 究 研 色 染 維 纖
集 文 論

葆 光

第 5 号

1993年11月

會 譽 覺
所 究 研 色 染 維 織
集 文 論

光 葆

第 5 号

1993年11月

葆光

(ほうこう)

中国の莊子の言葉で、

- * 光を永遠にたやさない
- * 良い習慣・技術・品質・芸術等をいつまでも保存する
- * くめどもつきず
- * 法灯を永久に消さない

等、有意義な意味をもちます。

目 次

指月林の紹介	(1)
--------------	-----

論 文

天然染色の化学的研究 第20報 ワター アメリカ種白花の色素配糖体の単離と染色	(5)
.....	。新 井 清
ストリング幾何学	(19)
.....	。井 上 清 博 相 宅 省 吾
ポリビニルアルコール繊維の染色 (その1)	(41)
.....	。曾 根 健 夫 相 宅 省 吾
新しい「クチナン染」について	(49)
.....	。林 屋 慶 三
茜色素によるポリエステル繊維の染色	(55)
.....	。麓 泉
草木染の色に与える水の影響について	(63)
.....	。渡 辺 久 子

執筆者紹介

.....	(71)
-------	------

《 指月林の紹介 》

当研究所の立地については葆光第2号で、かなり詳細に紹介したので今回は、当研究所と青少年の家「キャンピング指月林」とが同居している自然豊かな佇いと、青少年の家の最近の活動状況を併せて紹介することにした。

指月林は財団法人覚悟会の創設者、故矢代仁兵衛翁のかつての邸宅、現在弊財団の常任理事としてご活躍中の矢代美門氏が昭和57年、弊財団へ「青少年の精神道場」として寄贈されたものである。この青少年の家「キャンピング指月林」は衣笠山麓にあって「きぬかけの路」に面する静かな住宅街の一角にある。その広さは11,000㎡。敷地には恵まれた自然を活かした枯山水の日本庭園をはじめ数寄屋造りの茶室棟や、10室を超える和風研修棟などが建ち並ぶ旧住宅コーナーと、広さ5,000㎡を超える染料植物園コーナーとがある。植物園コーナーには創設者が鎌庵と名付けられた茅葺のいほりがあり、百丈禅師の「一日なさざれば一日喰らわず」の訓えから鎌庵の名前が生れ、翁がその訓えをきびしく体修されていた作務道場である。

この作務道場を中心にして、広さ1,500㎡の運動場や本格的な野外炊事場、キャンプファイヤー広場など、市街地内とは思えないキャンプ場を設置、小学生から大学生、更に企業の青年社員に至るまで幅広く迎え入れられるようユニークな特別研修が用意されている。

また当研修所は、少数精鋭教育をめざし、研修対象を一集団当り30名前後の小集団に限定しているため、当施設の年間利用者数は延10,000人前後と平均化しているが、年間当りの利用申込者数は、旧市内という地の利の良さと、施設利用がすべて無料、指導者付きということが人気の的になって年々増加している。また研修はすべて思いやりの心を育成するもので屋外研修ではキャンピング、屋内研修では茶道を通じ日本人の心を教え、日本人から欠如している和室内での和食マナーをはじめとする礼儀作法全般を実修体験せしめる一般常識研修に若者達の人気は集中している。しかし精神集中力を養成するための瞑想研修などは現代青年の最も苦手とするところらしく、受講生の定員確保にかかる事務局の苦労は計り知れない。

また昨年は開設10周年を記念して創設者矢代仁兵衛翁の生前の処世訓の一つである「知行合一」の訓えに研修の比重をおくことにした。

「作務」はもともと、弊財団の創設者である矢代仁兵衛翁が生前大へん大事にされていた処世訓で、多くの人々に深い感銘を与えていたものである。何事も真実を会得するためには、自分自身の身を働かし、ひたすらまごころの行に打ちこまなければいけないというのである。この世は知識だけでは不十分で、まごころから生じる自発的な行がともなってはじめて私達の人世は味わい深いも

のになると翁は常にご自身を叱咤され生涯求め続けられた道である。自分のことしか考えない今どきの青少年にこれが通じるかどうか大変憂慮されるところであるが、現在のところまああの理解が得られている模様である。

当研修所の自慢の一つにミニ染料植物園がある。平安時代の染料植物園とも稱すべきもので、青少年がこの森の中でキャンプ生活を体験し、また時にはこのミニ植物園から採集した草根木皮を利用してわが繊維染色研究所のスタッフが草木染特別研修を後援するなど、このミニ染料植物園は二重三重の活用が計られ、当研修所ならではのユニークな研修が展開されている。

特に草木染研修に対する青少年の関心は高く、椿の灰などの媒染剤によって美しく発色する自然の神秘にふれ、青少年の自然に対する畏敬の念は益々高まっているように思われる。

このように「キャンピング指月林」は数少い青少年の体験道場、精神道場として、小、中学生を中心とした諸団体の利用が年毎に増加し功を奏しているが、その多くは当施設一円にたゞよう禅寺のような雰囲気を負うところが大きい。正面玄関から研修棟に至る長い通路の中段に数寄屋風の松皮葺小門がある。この小門を境として外部へ通ずる長さ50メートルに及ぶ通路は樹木で覆われ、ややうす暗い陰陽道の陰の世界を醸し出している。ここで訪問者は気持をととのえるということになるであらう。小門を入ると世界は一変、明るく広々とした空間、陰陽道の陽の世界が広がり前面に建物が浮び上ってくるようになっている。よく見ると通路そのものにも工夫がこらされている。公道からは小門が見えないよう通路を折り曲げ、且つ路面には砂利が敷



松皮葺小門より「陰」の世界と「草」の道を見る

きつめられ、ゆるやかな自然の坂道になっている。これが素朴美を表現する真行草のうちの草の道であらう。もともと真行草の美意識は京都のあらゆる職種の人々が昔から殊の外大切にしてきた共通の哲学である。小門を入ると通路は50メートル近くの細長い小砂利道となり、芝生の前庭を斜めに横切るように配されている上、堤防のように庭より30センチ位高く盛土されている。水の流れるような美しさ、真行草のうちの行の美を表現しているものと思われる。この盛土道は途中で折り曲り、建物に向って直角に進み、路面は自然の黒石を一面に敷きつめて、きびしい美しさを表現する真行草のうちの真の道へと変化していく。

このように真行草と次第にその美しさの形を変えながら進む長さ100メートルにも及ぶ通路と、明暗をくっきりと区別する陰陽道の陰陽の空間世界とがうまく調和して禅寺をしのばせるような行いを造り出している。精神道場にとっては、正に打って付けの邸宅である。これに加えて係員の行

き届いた管理により非常に美しく整備され、最近ではよく観光名所と間違えて訪ねてくる人もあり、またこの冬などは、京都市より市内観光めぐりコース「京の冬の旅」への指定依頼がある程に、当指月林はこのところ随分その名を馳せてきた。

このような付いの中で、当覚誉会繊維染色研究所はときには青少年の情操教育にも配慮しながら、逞しき意志と燃えるような情熱をもって独創的な研究が続けられ、素晴らしい成果をあげている。環境が変れば学者といえども意外な発想をする場合があるとか。

ヨーロッパのライン川沿いの古城のように、当邸宅が今後とも繊維染色の学術研究と、併せて青少年の心の育成に更なる貢献が出来れば幸いである。



桧皮葺小門より「陽」の世界と研究所を望む

事務局長 片岡健夫

天然染色の化学的研究 第20報

ワタ — アメリカ種白花の色素配糖体の単離と染色

新 井 清

1. はじめに

ワタはインド、アラビアの亜熱帯地方が原産地とされ、アオイ科に属する一年生草本である¹⁾。高さ1～1.5メートル。五瓣花は種類によって赤、白、黄、紅に別れて咲く。花の盛りは一日で翌朝は上部から変色して花を閉じ始め集まって居たテントウ虫やテントウ虫ダマシ類は盛りの花へ移る。3日目に赤くなって花は落ちて3枚の側葉が小果を包む。小果が日毎に大きくなり晩秋に至って肥大した果包は三つに裂けて種子を包んだ綿花が姿を現わす。本研究は開花1日目の花瓣を摘みメタノールで常温暗所で色素を抽出し、濾液を濃縮し、酢酸エチルで配糖体を分離した。さらにカラムクロマトによってイソクエルシトリンを単離。あわせて各段階の抽出物の染色を行なった。

2. 実 験

2.1 材 料

2.1.1 羊毛布と絹布および綿布：市販の平織上質布を用いた。特に綿布は綿の色素やその配糖体で同根の繊維がどの様に染色するかと興味深く、マーセライゼーションを施したハンカチーフ用と厚手の捺染用の布を用意した。ウールとシルクはアモニア水で処理し水洗風乾し、綿布はマルセル石ケンで精練した。

2.1.2 ワタの種子は5月上旬、竜安寺住吉町の指月林の農園で播種し、8月下旬から白色の花が咲き始め、午前10時～11時の間に摘み、花瓣を1立の平底フラスコに移し、メタノールを加え3昼夜暗所に置き色素分を抽出した。

2.1.3 ワタ色素の抽出液の処理。

2.1.2のメタノール抽出液は3昼夜を経て明るい黄色液となる。ブフナー濾斗に濾紙を敷き1ℓ容量の濾過フラスコにセットして、吸引濾過し、新しいメタノールを抽出残物に加え花瓣残物を洗い、洗浄液を濾液と合わせる。液容量500ml、この黄色透明液の薄層クロマト試験を試みて黄色のスポット3点を認めた。

2.1.4 ワタ花瓣の分析。試料とした白花の水分、灰分、およびソックスレ抽出器によるメタノール抽出色素分の%-ageを第1表に示す。

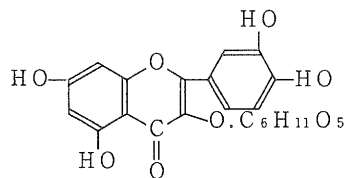
第1表 ワタ花卉の分析値

水分%	灰分%	色素成分（メタノール可溶）%
87.10	5.99	0.87

2.1.5 メタノール抽出液の濃縮と酢酸エチルによる色素配糖体の分別。

2.1.3のメタノール抽出液は1 l 摺合わせ梨子型フラスコに順次に移し廻転濃縮器のコンデンサー部に連結して35℃で減圧下に濃縮し、溶液の減少に伴って小型容器に移し100mlの容器で固化せしめる。橙色固形物の収量0.80 g。ついで100mlの容器に20mlの酢酸エチルを加えて少し温めて色素配糖体を抽出すると濃黄橙色の液となる。3回この抽出を repeat して、抽出液を200ml摺合せ梨子瓶に移す。さらにブタノール10mlで抽出したが抽出液はほとんど着色せず残渣は少量のタール状物質となった。

2.1.6 色素配糖体のカラム・クロマトグラフィによる分離：外径3.0cm×60cmのクロマト円筒に目皿上に脱脂綿を敷きセルロース粉末MN100を蒸留水を加えて、よく練り高サ25cmまで充たす。均一にして空気の泡の無いのを確認し、上層に経2.3cmの厚手濾紙を置く。2.1.5の酢酸エチル可溶の固形試料0.50 gを少量の50%酒精に溶かし円筒の上部から滴下して濾紙に吸着さす。フラクション・コレクターの受器上にセットし円筒上部に10%エタノール液を充たし円筒のコックを加減し5 mlづゝ溜分を分別して集める。エタノール濃度を20%、30%、40%に溜分に応じて展開した。各溜分は Rf のスポットによって、集め濃縮した。10%エタノール分=0.05 g、20%エタノール分は0.30 g、30%溜分=0.08 g、40%溜分=0.07 g円筒濾紙に樹脂状の濃褐色物質が残った。20%エタノール溜分は透明な黄色液で濃縮中に結晶が現われ、氷室中で2時間後に全部結晶となった。稀エタノール液に溶かし再結晶する。淡黄色微細結晶を得た。Mp = 218～219℃ Rf = 0.78 BuOH : AcOH : H₂O = 4 : 1 :



第1図 イソクエルシトリン構造式
C₂₁H₂₀O₁₂

2. Isoquercitrin と推定される。

2.2 染色実験

2.2.1 花辨メタノール抽出液 (2.1.5) は4日毎に得られ濃縮固体も Stock できた。この黄橙色固体1.0 gを採り、40mlの水道水に溶解させてから、溶液100mlづゝ300mlのビーカーに分注し、助剤の Na₂SO₄ 0.2 g も加えて同じ条件で、さきに精練したウール、絹および2種の木綿10×12cmを染色した。

2.2.2 染色の詳細：上記の染色液を入れたビーカーを電熱式ウォーターバス中に50℃に保って、温度が一定となった後、5分して水温を上げ boiling state でさらに10分染色した。定時に布を引上

げ絞って拵げて室内で風乾しやゝ湿った状態のまま1%カリ明礬液を100ml容量のビーカー4ケに50mlづゝに分注し布はそれぞれの1/4とした5×6cmの布をAl⁺⁺⁺媒染液に浸して10分間媒染して引上げて絞り、流水中で洗淨5分間の後絞って風乾する。これで4種の布のAl⁺⁺⁺媒染が完了する。

2.2.3 4種の布のクロム媒染も同じレサンプで行う。

錫の媒染および鉄の媒染も同様である。染色条件と媒染液へ各布の種類に応じて別容器にしないと綿の色素は布によって吸収度の差が著しく、染液中混濁が起こり易いからである。

2.2.4 酢酸エチル溶出固型物の染色

2.1.5の酢酸エチルの抽出操作を4日毎に行つて、抽出固体をstockし、染色に備えた。この固体は温水によく溶けて透明な明るい黄色液となる。試料1.0g助剤のNa₂SO₄ 0.2gを加え、水道水400mlを加えて染液を造り100mlづゝに分注して2.2.2記載の如く染色し1%明ばん水、1%塩化第一錫液、1%重クロム酸液および第一硫酸鉄水溶液に5×6cmにカットした染布を媒染して完成させる。

2.2.5: カラム・クロマト20%アルコール溜出分の染色。2.1.6で得られた結晶は美しい黄金色を呈するのでこれを最後に選んで行つた。

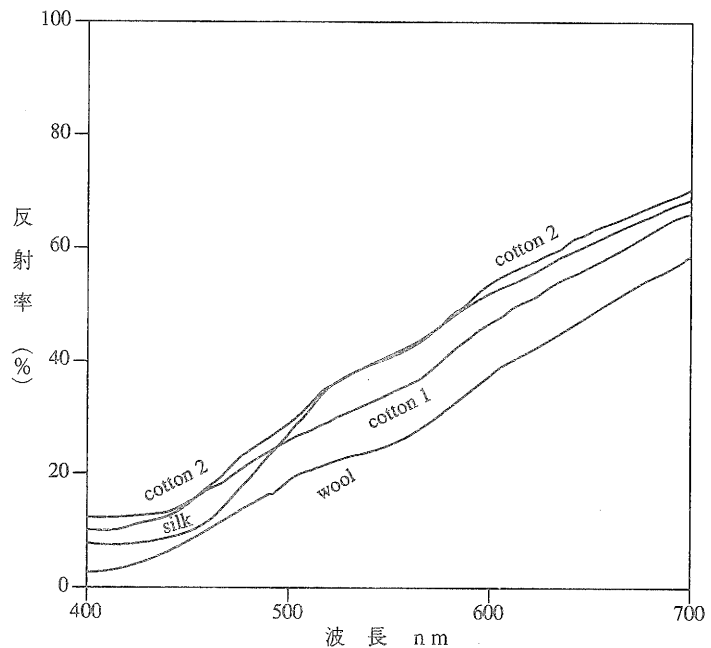
結晶0.2gを採り0.1gの硫酸ソーダーを助剤に加えず、200mlの温水中に溶解し液を折半し、あらかじめAlCl₃を試験布の重量の3%と酒石酸カリウム5%を溶かした液100ml中へ10×12cmの羊毛布を投入し98℃で30分間先媒染する。絹布も同様にして先媒染した同寸法の布を用意して、染液中で50℃に5分間保つ。温度を100℃に上げてさらに10分間染色する。羊毛は染料をよく吸着して染液は淡い黄色となる。常法通り染布を処理して、フラボノール配糖体の特色である輝くばかりの黄金染布が得られる。

2.3 染布の反射率曲線と測色値^{2),3)}

2.3.1 メタノール抽

出染各布の Al 媒染の反射率曲線と測色値：2.2.

1で得られた染布の Al 媒染布を一括して第2図にまとめた。Wool は図の最下に位置し色調は明るい orange-brown である。そのことは測色値の刺激純度の高いことで示されている。厚手の Cotton 1 も良く染まり主波長近くから Silk のカーブより下方に位置している。Cotton 2 の薄手の染布は最上位を占めて



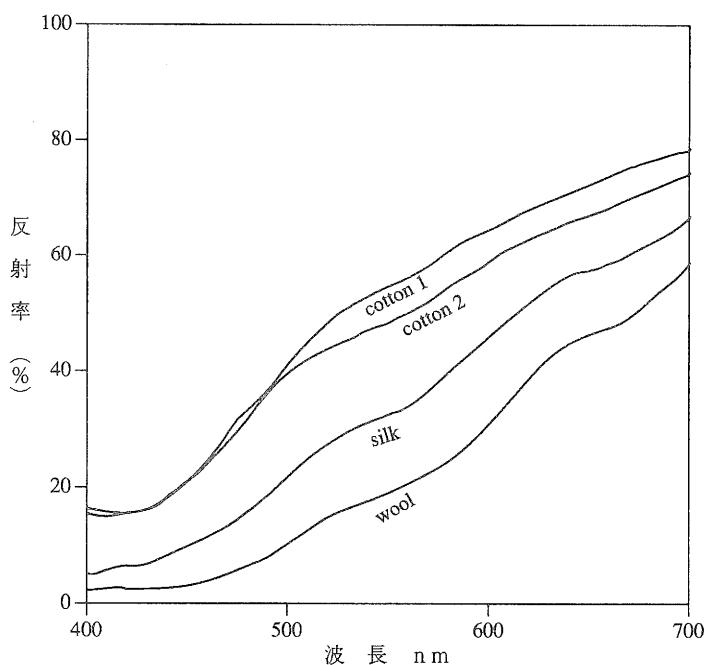
第2図 メタノール抽出分 各染布 Al 媒染布の反射率曲線

いるが orange がかった色調を示している。Silk は流石にフラボノールの特色を見せて光沢をすでに現わしている。下段の測色値の主波長の577.0nm に注目されたい。光源はすべて白色光のD-65-10を採用である。

第2表 メタノール抽出分 Al 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	28.17	25.80	5.15	0.495	0.453	582.4	84.2
Silk	41.16	41.78	14.96	0.420	0.427	577.0	60.71
Cotton 1	42.24	42.14	19.97	0.405	0.404	578.0	48.6
Cotton 2	36.70	35.94	18.30	0.404	0.395	579.0	46.9

2.3.2 メタノール抽出染各布の Sn 媒染布の反射率曲線と測色値：
Sn 媒染布は Wool と Silk がその Sn との親和力を発揮して orange 色調を増して濃く染まり反射率曲線は Cotton より下方に位置している。Cotton は黄色調が深くなっている。測色値は純度の上昇に見られる。

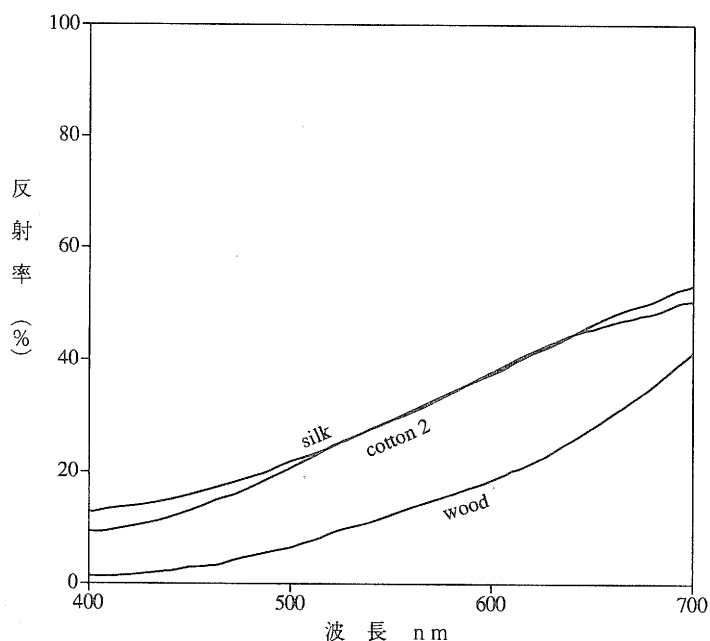


第3図 メタノール抽出 Sn 媒染布の反射率曲線

第3表 メタノール抽出 Sn 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	23.36	20.69	4.43	0.482	0.427	583.7	75.65
Silk	35.45	34.10	11.55	0.437	0.420	580.3	62.83
Cotton 1	51.36	53.57	23.65	0.399	0.417	575.7	51.79
Cotton 2	47.50	48.95	23.46	0.397	0.408	580.4	61.06

2.3.3 メタノール抽出染各布の Cr 媒染布の反射率曲線と測色値：Wool の Cr 媒染布は濃く brown color に近づいている。Silk は orange を増し Cotton も同様である。純度の低下と主波長が580nm を越えている。色素分の少ない花卉の染色に重金属の媒染はふさわしくない様である。パーキン⁴⁾、クネヒト両 pioneer 以来伝統の媒染で Data を揃えたのである。

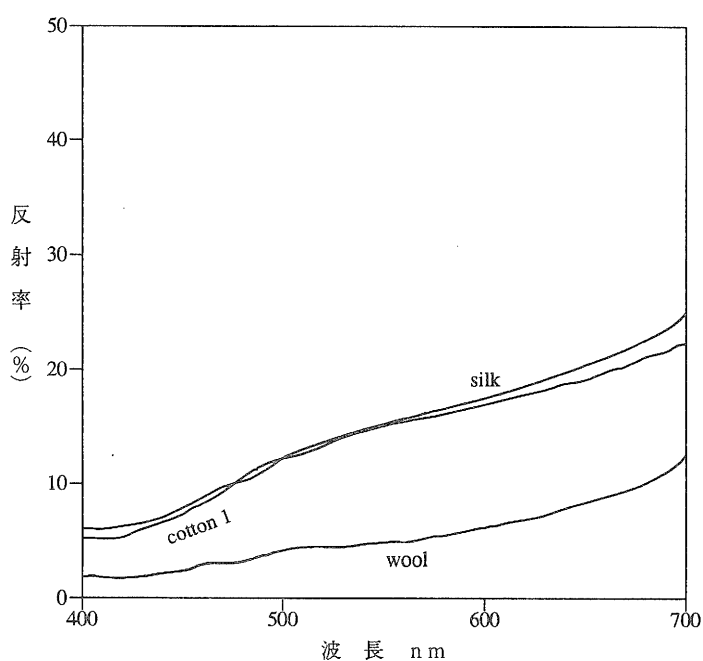


第4図 メタノール抽出分各染布 Cr 媒染反射率曲線

第4表 メタノール抽出分、染色 Cr 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	13.92	13.00	4.92	0.437	0.408	581.8	59.65
Silk	29.58	29.06	15.60	0.398	0.391	580.6	41.60
Cotton 2	29.70	28.83	17.98	0.388	0.377	580.4	36.84

2.3.4 メタノール抽出染布 Fe 媒染の反射率曲線と測色値：本図は上限が50%で Wool、Silk および Cotton はその半ばの位置以下にある。Wool は Deep brown に灰色が混じり Silk も黄褐色、Cotton は絹とお付き合いしている。純度も最低である。

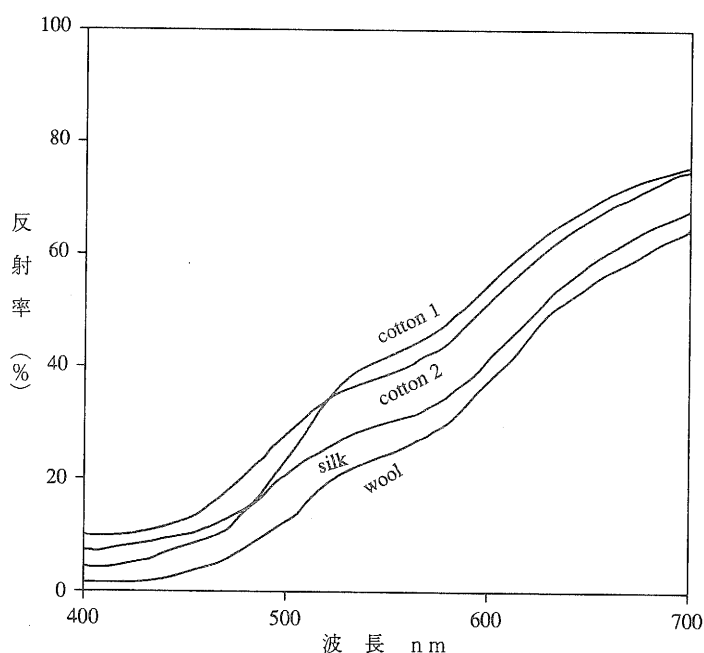


第5図 メタノール抽出分 Fe 媒染布の反射率曲線

第5表 メタノール抽出分 Fe 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	5.14	5.20	2.96	0.385	0.391	577.3	39.82
Silk	14.58	15.05	8.89	0.379	0.391	576.0	38.93
Cotton 1	14.40	15.02	9.61	0.369	0.385	573.2	37.39

2.3.5 酢酸エチル抽出染布の Al 媒染：此のシリーズの染布はメタノール抽出の染布に比べると色相は明るく純度も高い。色素が純化されていることの効果である。Al 媒染布はいずれも Pe% 高く反射率曲線は Cotton 1、Cotton 2、Silk および Wool が上下に並ぶ。Cotton は共に黄色、Silk は光沢ある黄色、Wool は orange であり美しい。測色値の主波長も大差無く 578.4nm～



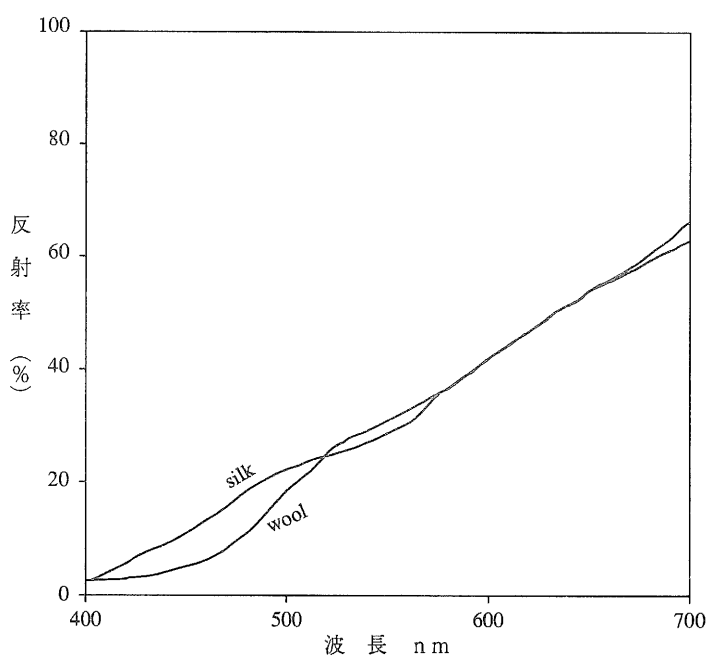
第 6 図 酢酸エチル抽出分 Al 媒染布

582.0nm 範囲にあり Al の共通した優れた効果が見られている。

第 6 表 酢酸エチル抽出分 Al 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	28.17	25.80	5.15	0.475	0.436	582.0	75.65
Silk	41.72	41.29	11.08	0.443	0.439	578.4	68.14
Cotton 1	40.03	39.54	16.25	0.418	0.413	578.6	53.10
Cotton 2	31.72	31.72	13.27	0.422	0.407	578.6	56.25

2.3.6 酢酸エチル抽出分染布の Sn 媒染布の反射率曲線と測色値：ここに Silk と Wool の Data を示す。曲線は3度交わっているが、いずれも美しい色調の orange で Wool は一段と濃い。測色値も近似している。

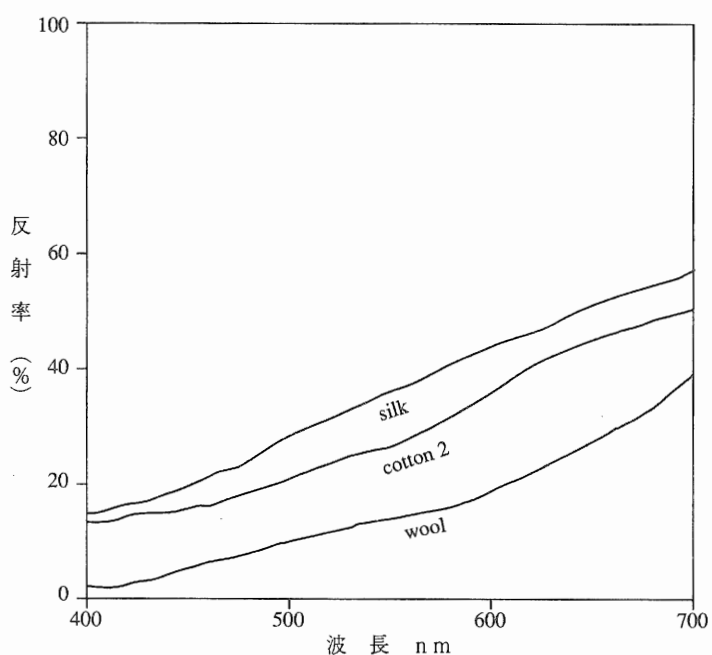


第7図 酢酸エチル抽出分 Sn 媒染布の反射率曲線

第7表 酢酸エチル抽出分 Sn 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	32.64	31.54	14.19	0.416	0.402	576.0	50.00
Silk	31.63	30.74	7.21	0.404	0.392	580.0	45.13

2.3.7 酢酸エチル抽出分、Cr 媒染布の反射率曲線と測色値：反射率曲線は上から Silk、Cotton 2、Wool の順に示されメタノール染布のそれに較べると色調は明るい。Wool は brown、Silk は brown yellow であり、Cotton 2 も Pe%は36%に近い。

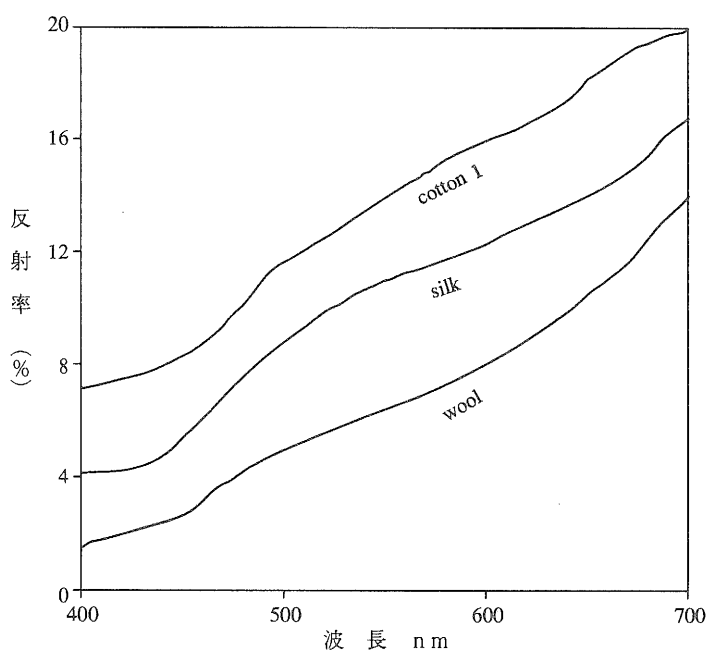


第8図 酢酸エチル抽出分 Cr 媒染布の反射率曲線

第8表 酢酸エチル抽出分 Cr 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	12.82	12.22	5.70	0.417	0.398	581.7	51.33
Cotton 2	29.38	28.40	17.33	0.391	0.378	580.0	35.96
Silk	36.54	36.70	22.21	0.383	0.384	580.2	35.96

2.3.8 酢酸エチル抽出分、Fe 媒染布の反射率曲線と測色値：メタノール抽出染のそれは反射率曲線図の上限50%で示されているが、色調は似ているが、刺激純度は酢酸エチルのものが高い。P11. 参照。

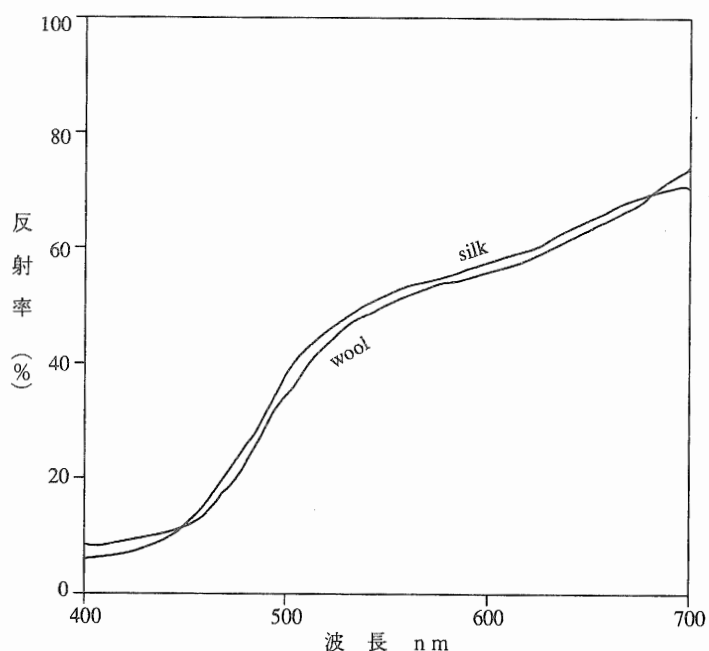


第9図 酢酸エチル抽出 Fe 媒染布の反射率曲線

第9表 酢酸エチル抽出 Fe 媒染布の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	6.46	6.45	3.20	0.401	0.400	578.7	46.90
Silk	10.35	10.87	6.38	0.376	0.395	573.4	38.05
Cotton 1	14.29	14.81	10.16	0.364	0.379	575.3	38.05

2.3.9 カラム・クロマト分離結晶 Al 媒染布の反射率曲線と測色値：この報文の特色を示す染布を造った。純度も高く先媒染の効果が現われている。ともに美しい黄金色である。



第10図 20% Alcohol カラム溜分の Al 媒染の反射率曲線

第10表 20%アルコールカラム溜分の Al 媒染の測色値

	X	Y	Z	x	y	λ_D	Pe (%)
Wool	44.46	47.93	14.29	0.416	0.449	573.0	70.90
Silk	38.31	39.75	6.98	0.450	0.467	577.8	76.99

3. 結果と考察

3.1 アメリカ種のワタ白花からメタノール抽出液を染液として代表的な金属媒染でウール、絹、および木綿を染めた。黄色フラボノールを含む液は Al と Sn 媒染が黄橙色を与える。

3.2 酢酸エチルを用いて、さらに色素配糖体を含む染液はメタノール抽出液より以上に美しい色を与える。

3.3 さらにカラム・クロマトによって20%酒精によって別けた溜分は結晶した。融点測定とクロマトの結果イソクエルントリンと推定した。

終りに、染布の反射率曲線と測色値の Data は住友分析センターカラー事業部長鈴鹿正和学兄のご配慮により測定出来ました。厚く感謝申し上げます。あわせて測定の労をおかけしました研究員

の田中康子女史に御礼申します。ワタの種子は山仲間の奥田尚道雅兄のお世話で綿業会館の新谷節子女史から戴きました。感謝申し上げます。ワタの種まき、育成は指月林の北尾捨次郎氏にご厄介になりました。今夏の気候不純と根切り虫に二度も被害を受け御苦勞をおかけしました。来年も和ワタと茶ワタを続けます。よろしくお頼み致します。(Nov. 25. 1993)

文 献

- 1) 後藤 捷一、山川 隆平；“染用植物譜”はくおう社（1972）
- 2) 村田 幸男；“工業測色学”繊維社（1968）P130
- 3) 鈴鹿 正和；「染色工業」№5 223（1986）P1-14
- 4) A. G. Perkin, A. E. Everest “Natural Organic Colouring Matters” London (1918)

ストリング幾何学

井上清博、相宅省吾

1. はじめに

最近では、科学技術の進歩により、宇宙産業や医療など色々な新しい用途に繊維が用いられるようになった。そして、今までの考えでは、繊維とは言えなかったような新しい繊維が繊維の仲間入りをし、繊維ルネッサンスと呼ばれている。

このような広義の繊維を理論的に取り扱うには「繊維についての相宅の六つの仮説」が大変有用である。

六つの仮説は繊維の性質に関する三つの仮説と、形すなわち幾何学に関する三つの仮説に分けられる¹⁾。

性質に関する三つの仮説のキーワードは、それぞれ「アスペクト比と自由度」、「エネルギー」、「情報」である。形に関する三つの仮説のキーワードは、それぞれ「相似性：フラクタル幾何学」、「分岐」、「繊維波」である。

これらの仮説を基に、色々考察した結果、超ストリング理論のストリング、遺伝子のファイバー、宇宙のコスミックストリングなどスケールを越えた繊維やキャラクターストリングと図形や音との対応によるストリングウェーブなどメディアを越えたバーチャル繊維 (virtual fiber) も繊維の一つとして取り扱う事が有意義であるように思われた。

六つの仮説の一つ一つについてプログラムを作り、個別に検討を行ってきたが、その結果、繊維 (ストリング) に独特のもので、六つの仮説に共通した一つの法則が明かになってきた。今回、その法則を基に統合的なアルゴリズム (プログラム) を作った。

このプログラムによって、繊維のモデルとして有用なコッホ曲線やペアノ曲線、分岐のモデルの代表であるカリフラワーなどのフラクタル図形は勿論の事、フラクタルとは言えない繊維独自の図形 (繊維波: string wave) も描くことが出来るようになった。その結果、繊維の形に関する三つの仮説の「相似性：フラクタル図形」、「分岐」、「繊維波」を総合的に取り扱う事ができるようになった。

また、自由度を設定したり、エネルギーのファクターを導入した色々なシュミレーションが可能になった。さらに、音や形などの情報を追加してマルチメディアに対応できるようになった。このように、適当な情報を追加する事によって、繊維の六つの仮説の六つの要素を総合的に処理できるようになった。

2. 理 論

井上・ストリング・オートマトン法を用いてストリング・ウェーブを作る手順を再帰的手法でフラクタル図形を作る手順と共に第1-1図に簡単に示した。

井上・ストリング・オートマトン法では、最初に根ストリング (root string) の条件を設定した。アスペクト比、繊維の自由度 (可撓性など)、位置など基本的な情報を入力し、必要に応じて、音、色などの情報を追加した。そして、この根ストリングを0世代とし、初代の親ストリング (parent string) とした。

次に、子ストリング (child string) の数を決定した。そして、アスペクト比、繊維の自由度 (可撓性など)、位置、音、そして色など必要な情報を長子ストリング (最初の子ストリング) から順番に入力した。特に親との関係をストリングの複写によって幾何学的に決定した。

基本的には、子の数が分岐数と等しくなる (空で出力する時を除く)。これらの初代の子ストリングを第1世代とした。

この最初の親子のストリングによる色々な情報を含んだ図形をウェーブ・オペレーターとした。以降、このウェーブ・オペレーターを複写して、順次、子が親となり、自動的にフラクタル図形を始めとした色々な図形 (ストリング・ウェーブ) を作り出した。

図1-2にストリング生成の例を掲げた。

C_0 は第0世代の根ストリング (root string) である。

ウェーブ・オペレーターの D_1 は長子ストリング、 E_1 は次子ストリングである。

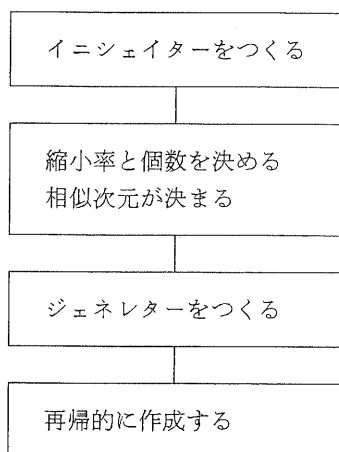
図1-2のAでは、第2世代以降は、親ストリングを中心にして、祖父ストリング (grandparent string) とオジ・ストリング (uncle string) を面対称で複写して子ストリングを生成した。例えば、第2世代の第1子ストリングから見ると、 D_1 が親、 C_0 が祖父、 E_1 がオジとなっている。

この例のウェーブ・オペレーターは第7図に示したような3次元構造である。

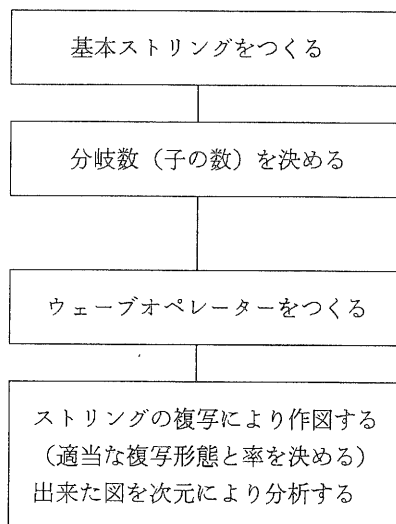
図1-2のBでは、最初の親子の関係がそのまま引き継がれる場合である。複写率はストリングによって色々な値とした。

この他にも、点対称で複写する場合など色々な複写方法がある。このように適当な複写形態と複写率を選択して、自動的にストリングを生成するアルゴリズムを考案し井上・ストリング・オートマトン法と名付けた。[注1]

再帰的手法によるフラクタル図形



ストリング・オートマトン法による
ストリング・ウェーブ

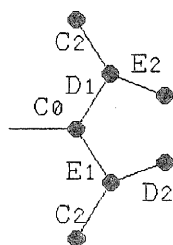


第1-1図 再帰的手法によるフラクタル図形を作る方法と井上ストリング・オートマトン法による
ストリング・ウェーブを作るアルゴリズムの概略

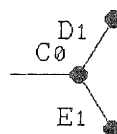
[A] 根ストリング



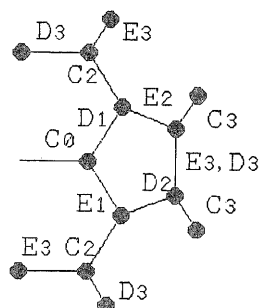
第2世代



ウェーブ・オペレーター



第3世代



〔B〕 根ストリング

ウェーブ・オペレーター

C_0

D_1
 C_0 E_1

第2世代

第3世代

D_2
 E_2
 C_0 D_1 E_1 D_2 E_2

D_3
 E_3
 D_3
 E_3
 D_3
 E_3
 D_3
 E_3

第1-2図 ストリング・ウェーブの生成過程の例

3. 結果と考察

3.1 直線的な親子関係によるストリングウェーブ

井上のストリング・オートマトン法による最も単純なストリング・ウェーブは、子ストリングの数が1の場合である。親のカウンタを変数MP、子のカウンタを変数MCとした。

基本ストリングでは $MC = 0$ とし、以下ストリングの数が増えるにしたがってMCに1をプラスした。従って、MCは生成ストリングの数と対応しており、MCの値から処理をしている時点を知ることができる。

この最も単純なケースでは、子ストリング（現時点）を基準にすると、親は子のひとつ前の時点であるので、子のストリングのMCの値がNの時は、親のMPの値は $N - 1$ となる。

分岐しない場合は、世代数 (MSEDAI) はMCの値と等しい。

第1表にストリングが生成していく時の子ストリングのカウンタ (MC)、親ストリングのカウンタ (MP)、世代数 (MSEDAI) そして、その時点までに生成したストリングの合計の数をまとめた。

このような子ストリングが集まった図形は直線または曲線となる。そして、図形の中に時間を含んでいる事が分かる。最も単純な繊維波である。

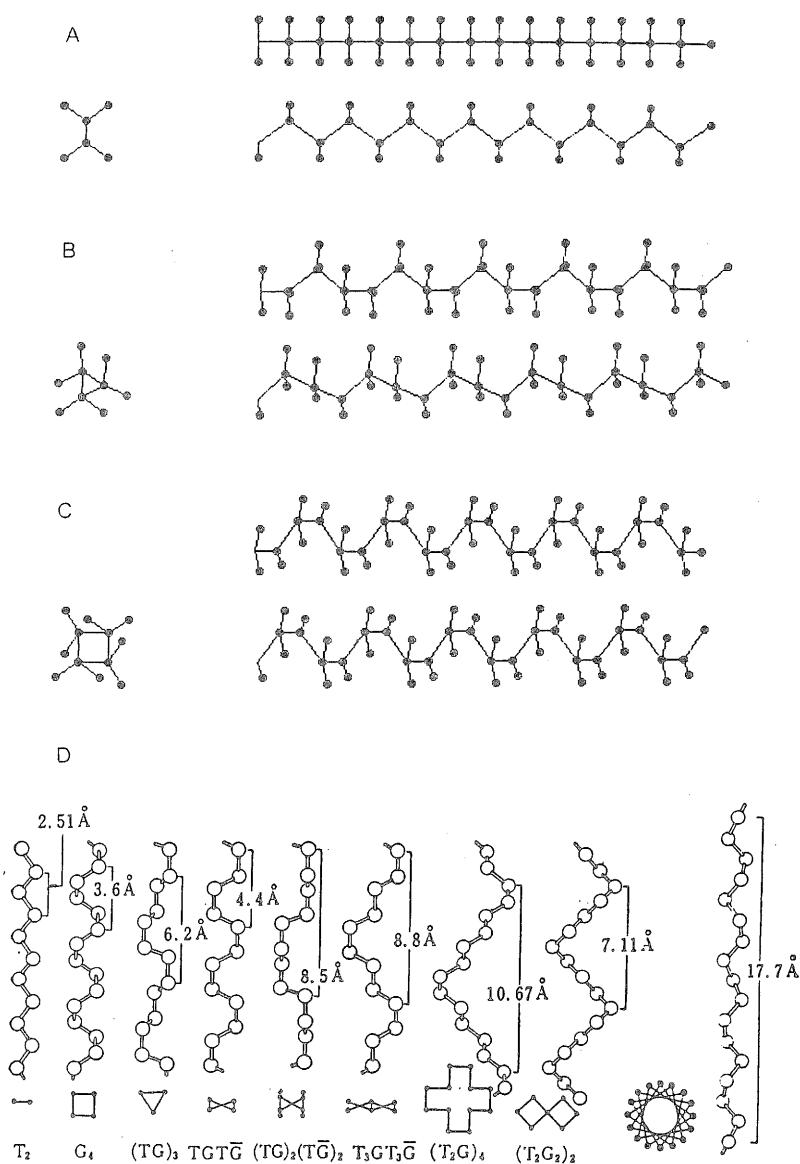
同じアルゴリズムで複写元（親）のパターンを増やすと、より複雑な繊維波の図形が出来上がる。

これらの図形は植物の蔓や糸の撚り、ポリマーの結晶構造などによく見られる。第2図に例を上げた。

MCの線状性（1次配列）によって、繊維と図形、文字列、音、色彩などとの対応が可能になる。

第1表 子ストリングの数が1のストリングウェーブ

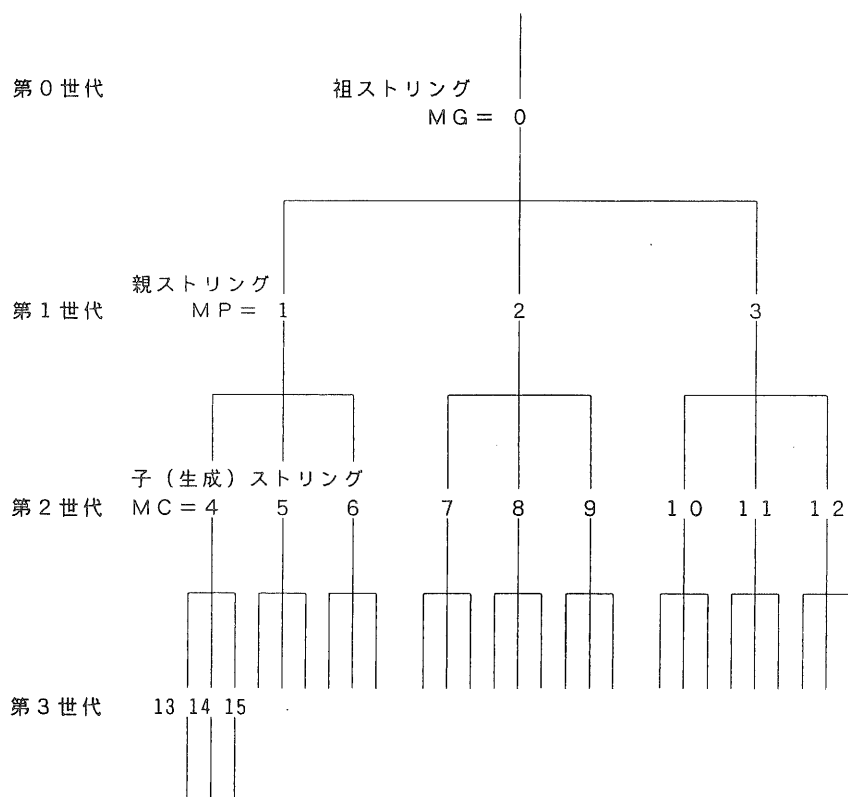
生成するストリング (子) のカウント (MC)	生成した ストリングの数 (MC + 1)	親のカウント (MP)	世代数 (MSEDAI)
0	1	0	0
1	2	0	1
2	3	1	2
3	4	2	3
4	5	3	4
5	6	4	5
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
N	N + 1	N - 1	N
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.



第2図 分枝数(子ストリングの数)が1のストリングウェーブの例
 ストリング法による作図例(A、B、C)
 炭素鎖の種々のコンフォメーション(D:高分子科学序論より)

3.2 子の数が複数の順序ストリング

子の数が複数の順序ストリングの例として、子ストリングが3個(分枝数3)の時、生成したストリングの数、世代数、祖と親と子ストリングのカウントを第3図と第2表に示した。



第3図 分岐数(子ストリングの数)が3で生成ストリングが第2世代の時の世代数、祖ストリング、親ストリング、子ストリングのカウン

第2表 分岐数3のストリングウェーブ

生成するストリング (子)のカウン (MC)	生成した ストリングの数 (MC + 1)	親のカウン (MP)	世代数 (MSDAI)
0	1	0	0
1	2	0	1
2	3	0	1
3	4	0	1
4	5	1	2
5	6	1	2
6	7	1	2

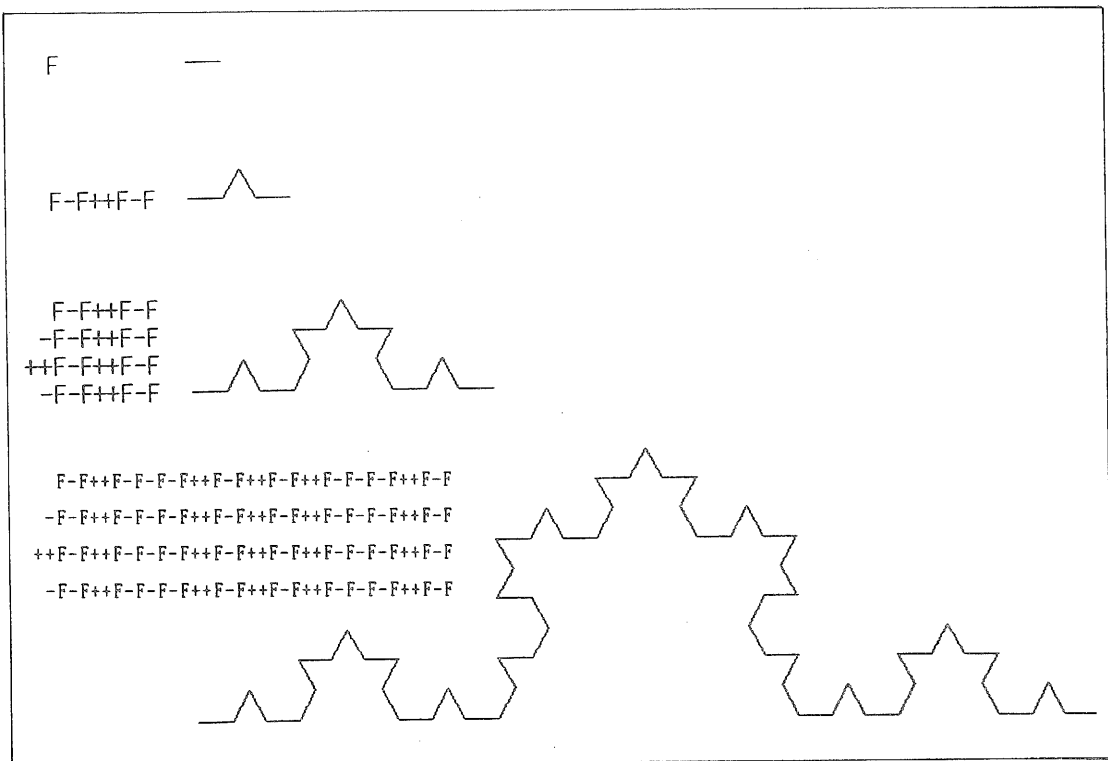
7	8	2	2
8	9	2	2
9	10	2	2
10	11	3	2
11	12	3	2
12	13	3	2
13	14	4	3
14	15	4	3
15	16	4	3
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.

3.3 子の数が複数であるが分岐しない図形

一つの親ストリングから生成する子ストリングの数が複数である場合、親子の関係からみると分岐構造になっているが、同一の世代でMCに従って作図すると、分岐しない図形がえられる。

前に述べたように、MCのカウントは直線または曲線に対応しうる線状性をもっているからである。[注2]

1例を第4図に示した。複写率が等倍であるので、フラクタルとは言えないが、出来上がった図形はコッホ曲線である。[注3]



第4図 スtringシステムによるコッホ曲線
(フラクタルとは言えない相対的フラクタル図形)

3.4 子Stringの数が複数で分岐する図形

子Stringの数が複数の場合、ある世代までの全世代を親子関係に従って作図すると、分岐構造の図形が得られた。

順序Stringであるので、前項のように各世代における線状性の図形（繊維波）の形式で出力する事も可能である。

第5-1図は3つに分岐する例である。上図には線状性の図形を、下図には分岐する図形を掲げた。

3つの分岐を基本分岐とすると、上図のように、各世代の図は、1次元の直線となった。

3つの分岐を基本分岐として、その内の1つが空になった2つに分岐する図形を第5-2図に示した。下図は2つに分岐する図形である。上図の線状性をあらかず各世代の図形は等倍であるので、フラクタル図形とは言えないが、見かけは、コントロール図形と等しくなった [注2]。

3.5 線状性と分岐性をあわせもつ場合

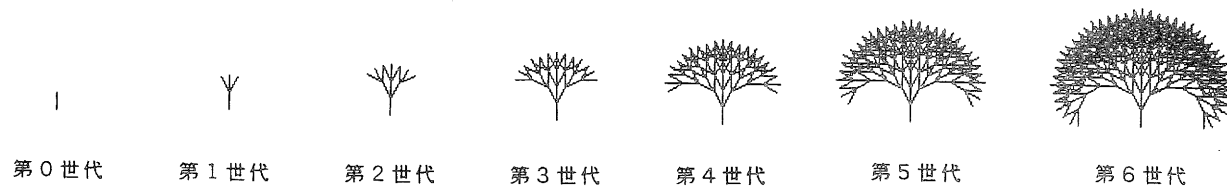
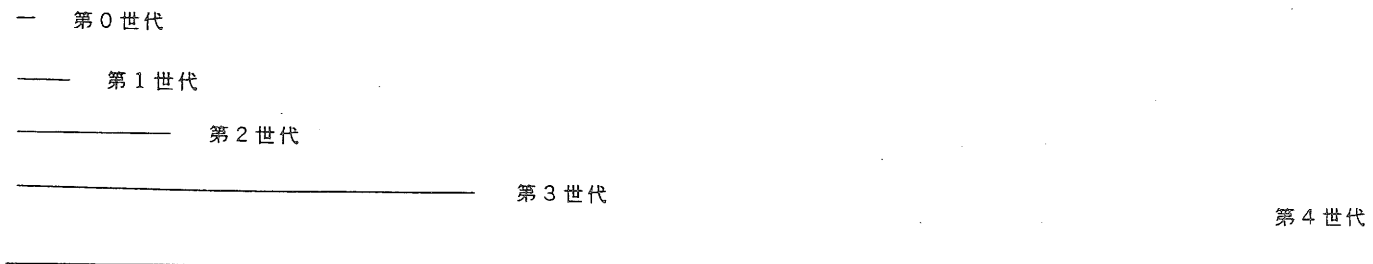
人の成長を第5図をモデルに簡単に考察した。

受精卵が2、4、8と細胞分裂するとき遺伝子は各細胞にコピーされて、2、4、8と増加する。しかし、いくら増えても一個体であるので、どの世代も全長を1と考える事ができる。これは、相対的なフラクタル現象である。

第5-2図の上図のような関係で増加していると考えてみた。

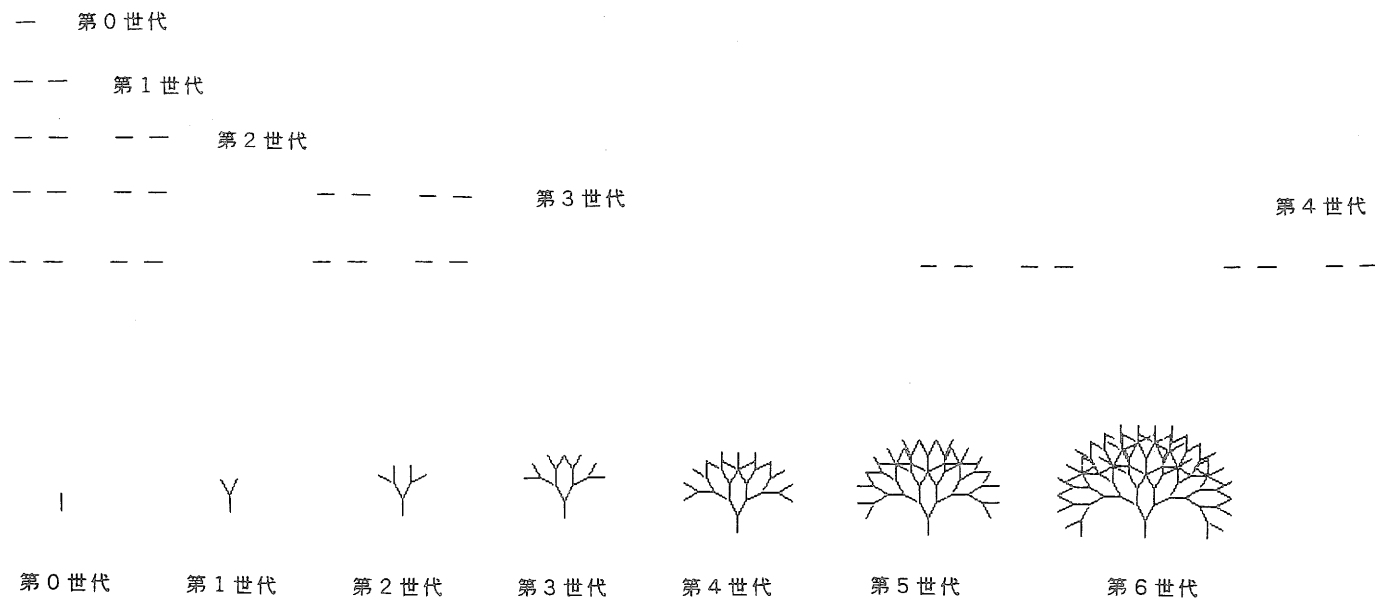
また、各細胞は下図のような分岐性の情報を内在していると考えた。そして、実際の細胞分裂は空間の自由度によって、直線（遺伝子）が平面に、平面が立体に、最も安定、または学習された形に配列すると考えられる。

このような考え方によって、ヒトデの再構成も説明する事が可能であると思う。



第5-1図 分岐数（子ストリングの数）が3のストリングウェーブの例
（空ストリングがない場合）

上図：単一世代の線状性 下図：過去を含む全世代の分岐性



第5-2図 分岐数（子ストリングの数）が3であるが、第2ストリングが空ストリングの場合
 上図：同一世代の線状性 下図：過去を含む全世代の分岐性

3.6 スtring・オートマトンによる格子

繰り返しによって出来る図形が格子となる図形の例を、第6図に示した。3つに分岐するウェーブ・オペレーターを基本とした。

1本のStringが3本に分岐する場合、最も対称的なウェーブ・オペレーターの形は第6図のC1のような正4面体である。この図では3次元図形の表示を

	上面図	としている。
側面図	正面図	

このウェーブ・オペレーターを用いて、写像を繰り返すと第6図のC2のようになった。第3世代まで図示したが、軌道の重なりが多い規則的な格子となった。

この構造はダイヤモンドの構造のモデルとなる。また、重なりを利用して、記憶を伴う脳細胞のモデルとしても有用であると思われる。

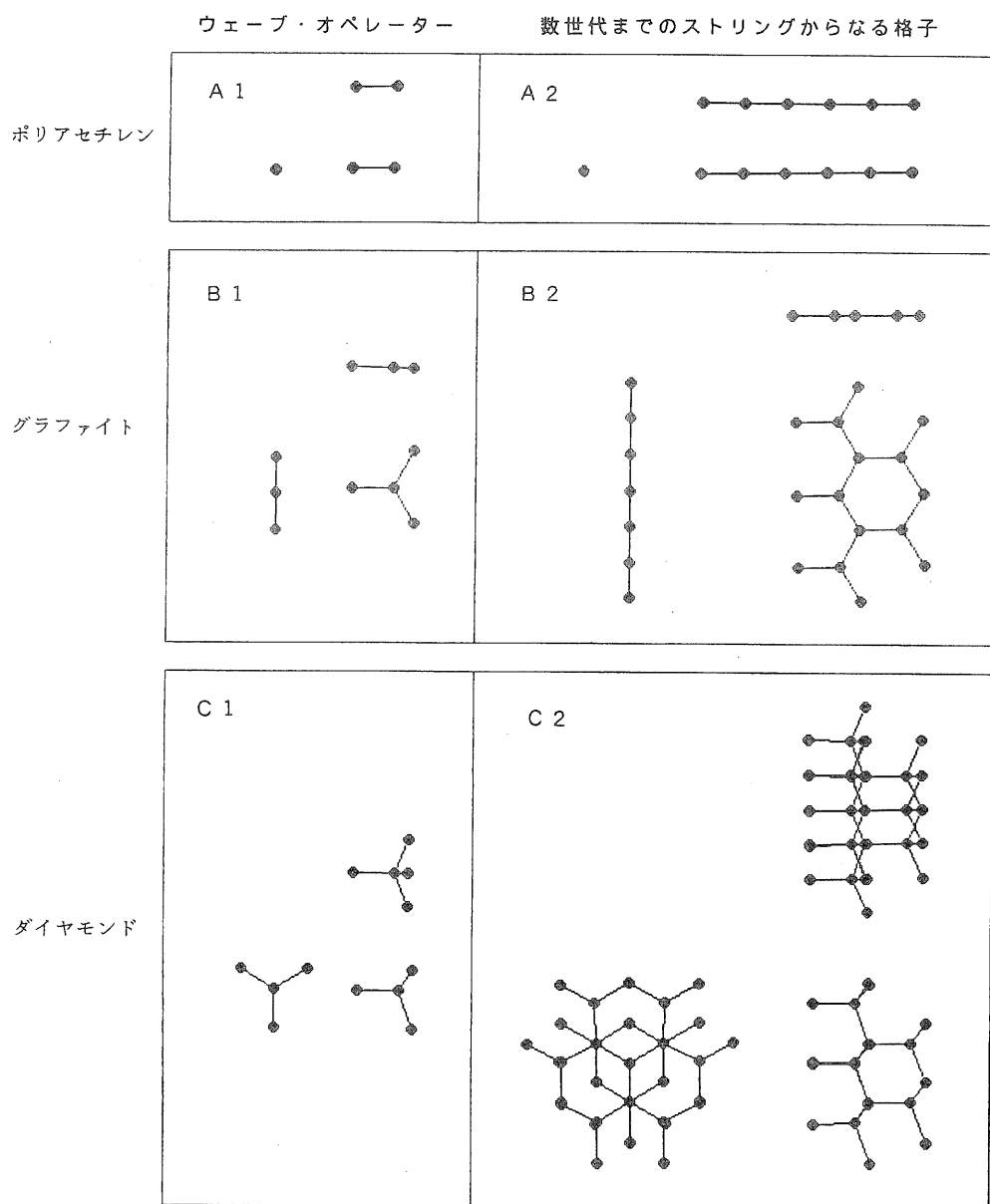
次に、1本減って、分岐が2本となったモデルが、第6図のB1である。第6図のB2のような平面的な形はグラファイトの構造と対応している。

分岐の数が1本減ると、カントールの3進集合のようにフラクタル次元が、1次元から0.6309…次元に減り、その分幾何学的な自由度が上がり、正3角形の平面的なウェーブ・オペレーターとなる。

このような自由度があるため、分岐が2本のウェーブ・オペレーターは第7図のような中間の形になることが可能である。このように、カントールの空（トレマ）の部分の重要性がよく分る。また、3つの分岐を基本として、2つの分岐、1つの分岐を考える事が理に叶っているケースである。

第7図は繰り返しによって定常的なサッカーボールの形となった。軌道計算を行わず、第6図のB1のウェーブ・オペレーターに適当な自由度を持たせることにより自動的に作成できた。

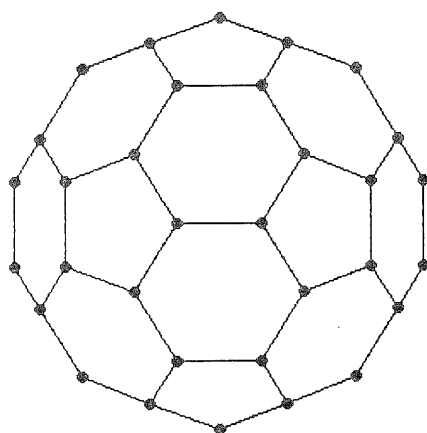
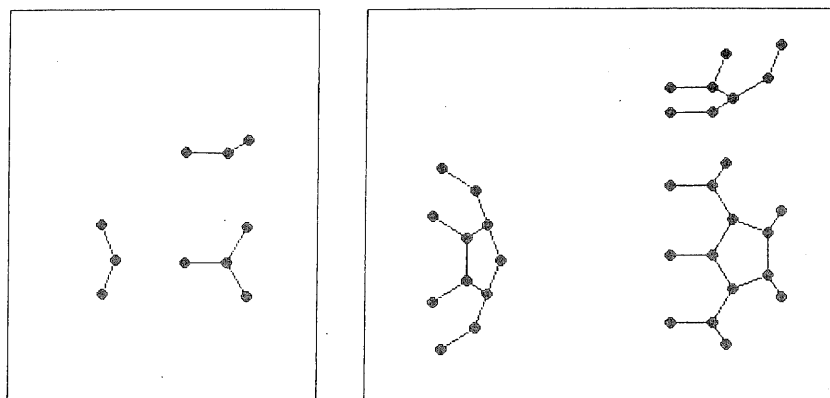
更に1本減って分岐数が1となった例が第6図のAである。分岐数3がダイヤモンドのモデル、分岐数2が黒鉛のモデル、分岐数1がカルビンのモデルとして利用できる。[注4]



第6図 色々な分岐数のウェーブ・オペレーターから作られる格子

ウェーブ・オペレーター

第3世代までのストリングからなる格子



第7図 自由度がある分岐数が2のウェーブ・オペレーターから作られる格子
 上図：ウェーブ・オペレーターと第3世代までの図
 下図：重複して同じ格子点を通過する定常状態の図形

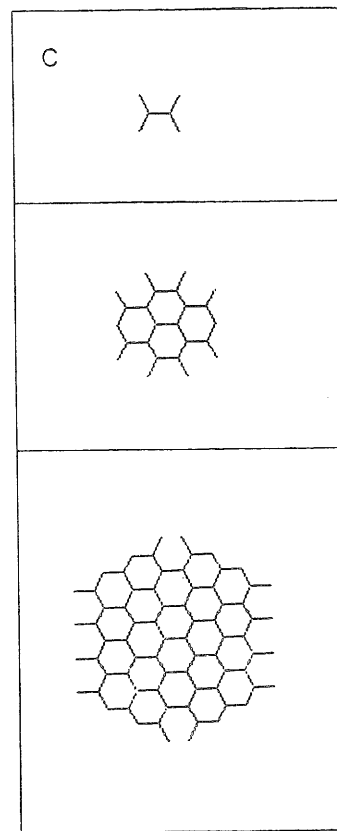
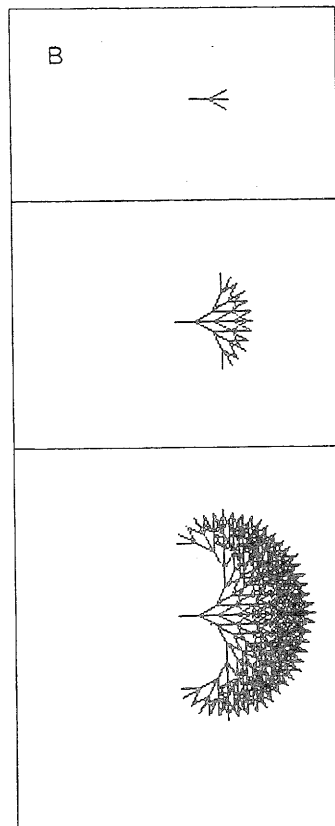
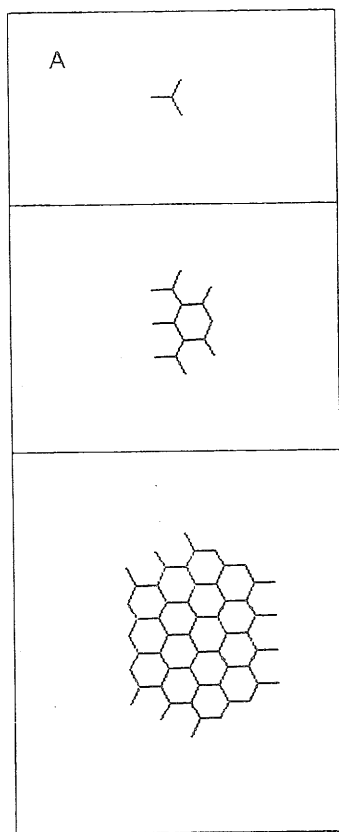
3.7 双方向性のウェーブ・オペレーター

ストリングでは+と-の二つの方向性を考える事が重要である²⁾。そこで、ウェーブ・オペレーターにも二つの方向性を付与した。

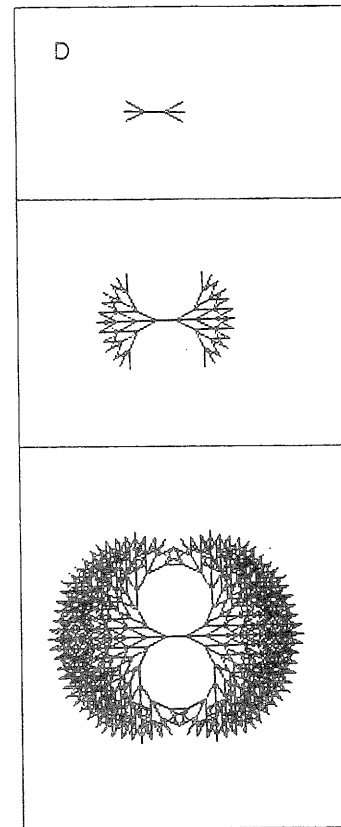
第8図にその例を示した。双方向とすることにより、Aの格子はCのように左右対称となり、中心のストリングから、周囲の末端のストリングまでの深さ（ストリングの数）が等しくなった。また、Bのような図形では、双方向にすると、Dのように双眼構造となった。

このような構造は、第10図のような球晶に見いだすことができる。

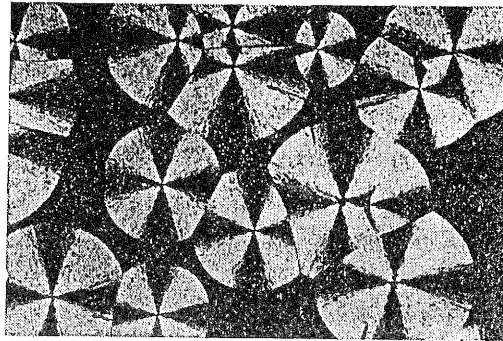
一般的な片方向の分岐例



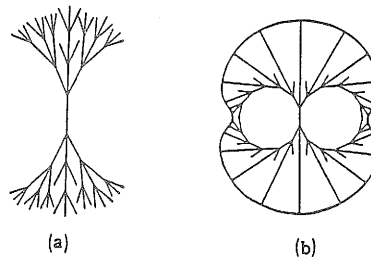
双方向の分岐例



第8図 双方向性のウェーブ・オペレーターによる分岐構造



it.ポリスチレンの球晶
(H. D. Keith, "Physics and Organic Solid State",
Vol. 1, Fox et al. ed., p.514, Interscience, New York (1963))



球晶成長の初期過程
(a)フィブリル状成長と小角度の枝分れ (b)双眼構造
(A. Keller. J. Polymer Sci., 17,447 (1955))

第9図 it.ポリスチレンの球晶と球晶成長の初期過程
(高分子化学序論より)

3.8 ストリング・オートマトンと脳

第10図に色々なニューロン（神経細胞）の形態の図を掲げた。

今までの手法を組み合わせることにより、これらのモデルを作る事が可能である。作成する場合の
主な要素として

線状性と分岐性

単方向性と双方向性

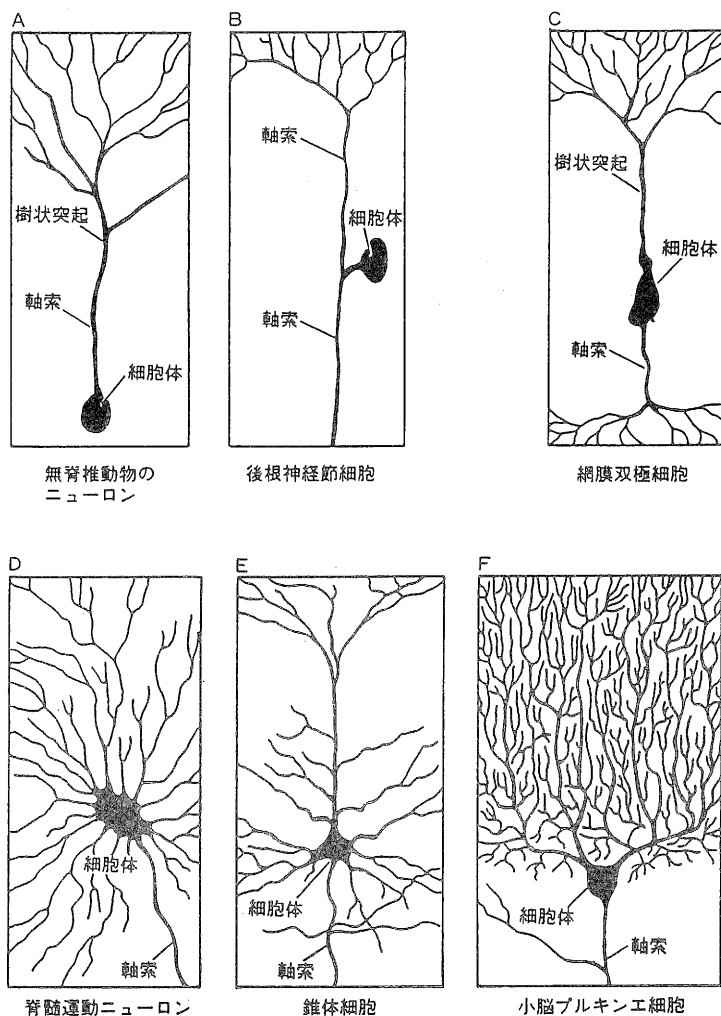
自由度（可撓性と自己回避性）

相対的フラクタル（相似比1以上も含む）

などが考えられる。

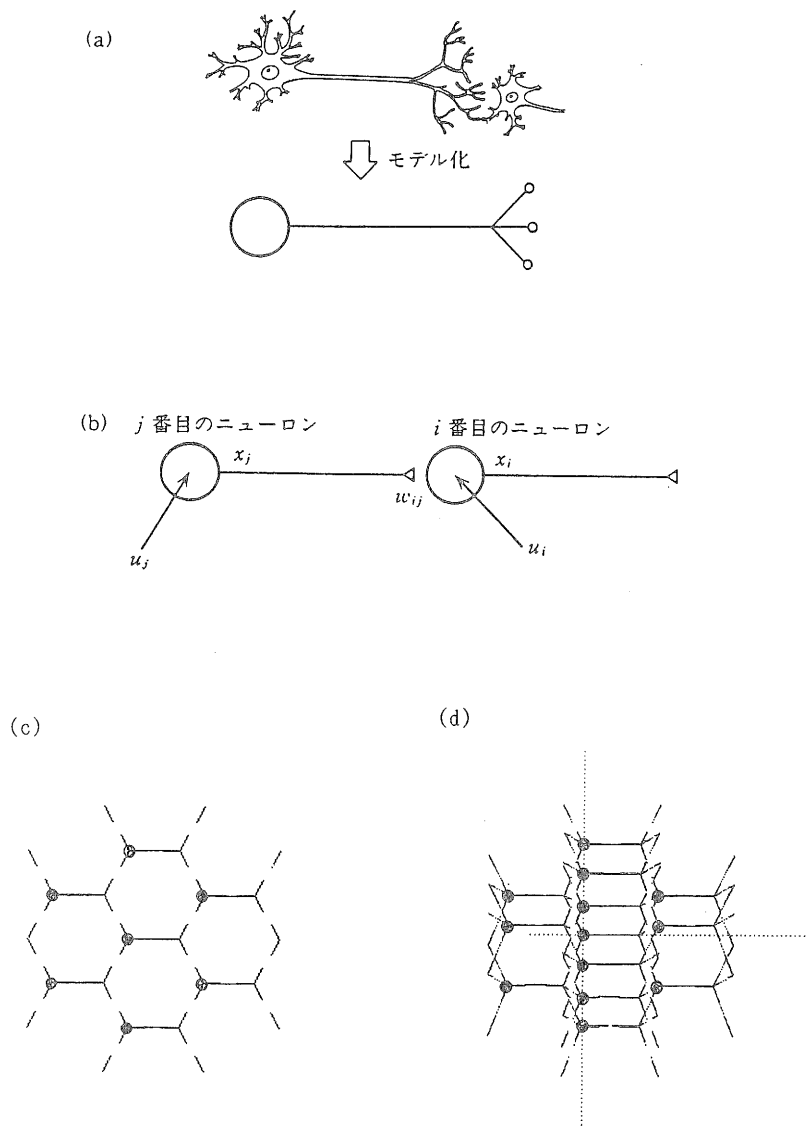
また、脳にはたくさんのニューロンがあって、人の大脳皮質だけでも140億個あるといわれている。これらのニューロンは複雑なネットワークを作っている。

第11図にそのモデルを示した。通常は、頂点 (node) にシナプスや細胞体をおくが、ここではストリング上に配置した。丸が細胞体、すき間がシナプスを表している。このような自己増殖型のモデルが有用ではないかと考えている。



* 図中、「軸索」と表示していない部分は、みな樹状突起である。

第10図 いろいろなニューロンの形態
(川人 光男著 脳の仕組みより)



第11図 自己増殖型ニューロンネットワークモデル
 (a)、(b)：一般的なモデルニューロンの図⁹⁾
 (c)、(d)：ニューロンネットワークモデル

4. 結 論

ウェブ・オペレーターの複写という非常に簡単なアルゴリズムで様々な形に対応できることが判った。しかも、子の数が3～4の簡単なウェブオペレーターでも、十分多彩な形態を作り出すことが出来た。

相宅の繊維の六つの仮説により、繊維の性質を一般化し、バーチャル・ストリングを作った。

また、色々な木構造を考えると、配線の役目でしかない枝 (branch) が、現実の物と対応するバーチャル・ストリングで出来ていると考え、その位置や物性に着目した。

このような特性を持った記憶媒体ができれば、より人間の脳に近付くと思われる。例えば、ディスプレイは出力装置としてだけでなく、幾何学的な位置をもった記憶媒体として利用できる。また、ディスプレイを3次元化することによってさらに現実に近いバーチャル・リアリティーがえられると思う。

このように、繊維の性質を用いて繊維製品や分子の性質や形などを論じたり、また、コンピュータを用いて定量用に計算したり、図形を画いたりするのを”ストリング幾何学”を名づけた⁷⁾。

今回のテーマとして、動きが有るストリングを考えている。それに最も貢献しているのは、自由度と学習であるように思われた。今後、この点を更に詳しく検討したい。

参考文献

- 1) 相宅 省吾；葆光第1号、覚誉会、(1989)
- 2) 相宅 省吾、村岡雍一郎；新繊維原料学、相川書房、1978
- 3) 岡村 誠三他；高分子化学序論、化学同人、1970
- 4) 岩畑 清；岩波講座ソフトウェア科学3 アルゴリズムとデータ構造、岩波書店、1989
- 5) 川人 光男；脳の仕組み、読売新聞社、1992
- 6) 乾 敏男；Q & Aでわかる脳と視覚——人間からロボットまで、サイエンス社、1993
- 7) 相宅 省吾；講演ノートより

[注1] データー構造などに用いられる木 (tree) 構造では頂点 (vertex, node) が重要であり、枝 (branch) は単にそれらを繋ぐものでしかない。

我々は枝 (branch) に注目した。そして枝 (branch) ができた結果、頂点 (vertex, node) が出来ると考えた。その枝がつくる幾何学的形態、枝の力学的な性質を重要視した。枝は色々な可撓性、伸縮性 (繊維の自由度と呼んでいる) をもつ材料で出来ているストリングと考えた。この点が一般にいう木構造との相違点である。

グラフにおいてもトポロジー的に変化するが、ストリングでは実際のものに対応した変化を常に

念頭に置いている。

[注2] 親子関係がある木は、根付き木 (rooted tree) または有向木 (oriented tree) と呼ばれている。また、一つの頂点が複数の子を持つとき、これらの子の順序に意味がある場合とない場合がある。意味がある木は順序木 (orderd tree) と呼ばれている。

井上・ストリング・オートマトンでは、順序に意味を持つ順序ストリングであるが、後天的な機能においては順序を無視することも可能である。

また、木では、根からある頂点に達するまでに通る枝の数をその頂点の深さといわれている。深さで順序がある順序木では分岐構造を1次の配列で表す事が可能である。

井上・ストリング・オートマトンではこの1次配列が繊維のような線状性を持っている事が特徴である。従って、この線状性は非整数次元であり、ベアノ曲線のように2次元になったり、カントール曲線や相宅曲線のように1次元以下になったりする事ができる。

[注3] フラクタルの相似形次元 (D_{FRAC}) は、 $1/a$ のものが b 個出来る時、

$$D_{\text{FRAC}} = \frac{\log b}{\log a}$$

と定義されている。同じ大きさのものが複写される場合 (複写率 = 1) $\log a$ は0となり、次元は計算出来ない。

しかし、等倍の複写でも、誰が見ても、コッホ曲線であり、カントール集合の図形であると認識できる図形となる事がある。分子の重合度が上がっても、1分子は1分子であり、人は成長する前も後も、一人は一人である。また、宇宙もビックバンの前も今も未来も一つの宇宙は一つである。

このように、成長するものの全体を常に1と考えると、これら等倍に複写した図形もフラクタル図形と言うことが可能であると思う。実際にはこのようなケースが多いので、フラクタルから除外すると、フラクタルの範囲は非常に狭くなってしまう。

このような全体が成長する図形は、相対的に考えればフラクタルとなるので、相対的フラクタルと呼ぶにふさわしいと思う。

[注4] 子ストリングが1つの場合、普通は分岐とは言わないが残り2つの空の分岐があるので、あえて分岐とした。実際コンピュータでは空の分岐も計算するようなアルゴリズムにした。また、幾らの分岐数を基準にするかはケースによって違ってくる。これは、カントール集合の写像を何分の一にするかという問題と対応している。

ポリビニルアルコール繊維の染色（その1）

曾 根 健 夫、 相 宅 省 吾

1. はじめに

ポリビニルアルコール（PVA）を主体とする合成繊維に対し、日本ではビニロンという一般名が与えられているが¹⁾、普通はホルムアルデヒドまたはベンズアルデヒド等によりアセタール化されたものを指している場合が多い²⁾。アセタール化されていない PVA 繊維も定義上ではビニロンと呼べるが、本論ではアセタール化されたものと区別する意味で PVA 繊維と呼ぶこととする。

水溶性高分子である PVA は湿式または乾式紡糸の後、適宜延伸熱処理され、普通は高い耐熱水性を付与させるため、さらにアセタール化が行われている。しかし弾性度の面からみるとホルマー化により著しくその弾性度が低下する場合が多いといわれている³⁾。このことに対する改善策の一つとしてベンザール化が企てられ、工業化されたこともあったがより難染色性となり、濃厚堅ろう染色には原液着色に頼らねばならなかった。染色性改善を目的とする PVA 繊維の化学的改質は酸性染料による染色を一般に目標とされてきたが、価格、糸質、色彩的に必ずしも満足されていないのが現状と思われる。われらはカチオン染料による易染化改質を試み、価格、鮮明、濃厚、堅ろう染色に成果を得ているが^{4,5,6)}、もしアセタール化工程が省略されても高い耐熱水性が得られ、さらに易染化改質工程が無くても鮮明、濃厚、堅ろう染色が得られるなら、そのような PVA 繊維は衣料用繊維として防しわ性の面から要求される高い弾性度が確保され、品質向上のみならず、省資源、省エネルギー的にも大きい利益が得られるものと思われる。PVA はまた近時生分解性を有する合成高分子として環境保全の面からも注目されている⁷⁾。

現今 PVA を主原料とする繊維は殆どが産業用資材として用いられている⁸⁾。これらの繊維の内、原料高分子、紡糸、延伸および熱処理の諸条件を適当に選んで製造された PVA 繊維は高強度、高弾性率を有し、なかには沸騰水にも耐えるものが得られている。これらの繊維は物理的、化学的構造上からみて極めて難染色性とされてきたが⁹⁾、染料を選択し染色法を工夫することにより鮮明、濃厚、堅ろう染色が可能であることがわかった。実用染色を目的としての PVA 繊維の染色に関する論文は見当らない。われわれの研究はまだ定性の域を出ないが、若干の知見を得たので結果を発表する。

2. 実 験

2.1 試料および試薬、染料

㈱ニチビ製高強力 PVA マルチフィラメント糸 (ST Type 1280d/1280f) および同社製 PVA 平織り布 (HT Type 70d/25f、経90本/吋、緯80本/吋) を実験に用いた。精練は非イオン界面活性剤を用いて洗浄、後水洗風乾した。試薬は市販 1 級品をそのまま使用した。直接染料、建染染料は市販品のまま使用した。

2.2 染色および染料吸着量の測定

直接染料及び建染染料による染色は綿の染色の場合に準ずる方法によった。ただし染色温度は糸質との関連上許される範囲内の高温で染色した。直接染料の吸着量測定は染色浴残液の吸光度法によった。

2.3 洗濯および日光堅ろう度の測定

洗濯堅ろう度は JIS L-0844-73 B-2に、日光堅ろう度は直射日光法、第 2 露光法によった。

2.4 強伸度測定

㈱興亜商会製、電動式セニメーター S-2 型を用い、普通室内で 10 mm/min の速度で測定した。

3. 結果と考察

3.1 直接染料による染色

PVA 繊維に対して良好な染色性を示した染料名を表 1 に、染色性を殆ど示さない染料名を表 2 に示す。ホルマール化ビニロンの場合に、染料分子のスルホン酸基の数と染料分子中で占める位置、その他の分子構造と染色性との関連性について既に指摘されているが^{10,11)}今般の実験では一部それらと異なった結果を得た。今般 PVA 繊維の染色について得た実験結果について述べる。

[1] スルホン酸基の数と分子中の位置の染色性に及ぼす影響

(1) 1 個の場合

分子中の位置に関係なく、末端またはそれ以外でも染色性は良好であった。

(C. I. Direct Red 1、以下 Black 17)

(2) 2 個の場合

(イ) ベンジジン基、ジスアゾ基またはより多くのアゾ基を挟んで左右に存在する場合、または分子の一端であってもナフタレン核の 2 つベンゼン核に分散して存在する場合は染色性は良好であった。(Green 1, Red 2, Red 13, Red 81, Violet 51, Brown 44, Red 28, Yellow 28, Blue 168)

(ロ) 分子の一端の 1 個のベンゼン環に 2 個共存すると、染色性は大きく低下または不染色性を示した。(Blue 22)

(3) 3 個の場合

ベンジジン基を挟んで別れて存在しても、染色性は 2 個以下に比べて大きく低下した。(Blue 98)

(4) 4 個の場合

分子中の位置に関係なく染色性は全部不良あった。(Blue 1, Blue 6, Blue 5, Blue 71, Blue 78, Blue 90)

[2] スルホン酸基以外のメトキシ基、アミノ基、水酸基は単独では位置、数ともに染色性に与える効果は明かではない。スルホン酸基 2 個の場合では、アミノ基 1 個に水酸基 2 個の Green 1、Green 6 とアミノ基 2 個、水酸基 1 個の Red 13 の染色性に大きい相違はみられなかった。またメトキシ基の場合でも、ベンジジン基の同じ位置に同じ数のメトキシ基があっても、共存するスルホン基の位置により染色性に良否がみられた。(Blue 168 は良く、Blue 22 は不染)

[3] 染料分子の基本構造と染色性

尿素系構造の染料は、例えスルホン酸基が隔離されたベンゼン環に 2 個の場合でも染色性は極めて不良であった (Red 23)。ホルマール化ビニロンでは染料 (Red 21) のイミノ基をウレイン基で置換した場合の染料 (Orange 26) の方が著しく染着量が多いことが報告されている¹²⁾。このことからすれば PVA 繊維とホルマール化ビニロンとは、尿素系構造の染料では逆の染色性を示すものと思われる。染色性不良であった尿素系染料とその化学構造を表 3 に示す。

[4] 染料吸尽性

Sumilight Violet BB (Violet 51) の場合、浴比 1 : 30、80℃において60分間染色時、o. w. f. 0.5%~5.0%濃度では染料吸尽率は67%~25%の範囲内にあった。

3.2 建染染料の場合

インジゴ系、アントラキノン系何れの場合でも一般に良好な染色性を示した。発色における酸化反応では、ホルマール化ビニロンの場合と同様、染料によっては進行が遅く、酸化剤による酸化が好ましい場合もあった。(Nihonthrene Yellow GCN (Vat Yellow 2))

3.3 直接染料および建染染料染色物の染色堅ろう度

建染染料では綿の場合と同じ程度の耐日光堅ろう度を示したが、直接染料の場合では概して綿の場合より高い堅ろう度を示した。Benzopurpurine 4B は綿では 1 級程度であるが 5~6 級を示した。直接染料ではシリヤス系、建染染料では殆どの染料が実用に耐えるものと思われる。測定した建染染料名とその日光堅ろう度を表 4 に示す。洗濯堅ろう度は直接染料、建染染料とも多くは変退色、汚染は 4~5 級を示した。直接染料の場合は特にフィックス剤の効果が大きく関わるものと思われる。摩擦堅ろう度は 2~4 級でやや低い値を示した¹³⁾。

3.4 染色物の力学特性

𠄎ニチビ製 ST Type、HT Type 糸ともに直接染料による染色、建染染料による染色何ずれの場合でも実用に耐える濃厚染色された状態で、未染色時の強度保持率90%以上、伸度の増大5%以内であった。

4. おわりに

高強力 PVA 繊維は染料を選ぶことにより直接染料により o. w. f. 1～3%で実用上濃厚で耐日光、耐洗濯堅ろう染色が可能であることがわかった。建染染料の場合は、現在の実験段階では染料濃度 o. w. f. 3～5%で濃厚染色され、直接染料での場合より高い耐日光、耐洗濯堅ろう度が得られた。ただ現時点での摩擦堅ろう度の難点に対する対応は今後の課題として残っているが、HT-Type の PVA 染色布は絹に近い光沢、触感、鮮明な色相、優雅な色彩が得られ、吸湿性に富みながらセルロース繊維に比べて極めて速乾性であり、感応面、機能面において優れた衣料用素材であると思われる。一日も早く活用されることが望まれる。

実験用試料の PVA 繊維をご提供下さいました𠄎ニチビに謝意を表します。

表－1 染色性良好直接染料

染 料 名		化学構造
Sumilight Supra Yellow BC	(C. I. Direct Yellow 28)	thiazole azo
Sumilight Yellow GR	(C. I. Direct Yellow 142)	———
Sumilight Yellow 2RL	———	———
Sumilight Supra Orange 2GL	(C. I. Direct Orange 39)	benzidine
Japanol Fast Red FA	(C. I. Direct Red 1)	benzidine
Benzopurpurine 4B	(C. I. Direct Red 2)	benzidine
Nippon Bordeaux GSA	(C. I. Direct Red 13)	benzidine
Congo Red	(C. I. Direct Red 28)	benzidine
Sumilight Red 4B	(C. I. Direct Ret 81)	disazo
Nippon Brill. Pink B	———	———
Sumilight Supra Blue FGL	(C. I. Direct Blue 90)	benzidine
Sumilight Supra Blue FBGL	(C. I. Direct Blue 98)	benzidine
Direct Copper Blue 2B	(C. I. Direct Blue 168)	benzidine
Sumilight Violet BB	(C. I. Direct Violet 51)	disazo

Nippon Brown BC	(C. I. Direct Brown 44)	tetrakisazo
Direct Dark Green BA	(C. I. Direct Green 1)	benzidine
Benzo Cuprol Green GGL	—	—
Japanol Fast Black D	(C. I. Direct Black 17)	disazo

表—2 染色性不良直接染料

染料名		化学構造
Direct Sky Blue 6B	(C. I. Direct Blue 1)	benzidine
Direct Blue 2B	(C. I. Direct Blue 6)	benzidine
Direct Brill. Blue RW	(C. I. Direct Blue 22)	bezidine
Nippon New Blue 5BS	(C. I. Direct Blue 25)	benzidine
Sumilight Supra Blue BRR	(C. I. Direct Blue 71)	trisazo
Sumilight Supra Blue G	(C. I. Direct Blue 78)	trisazo
Direct Fast Scarlet 4BS	(C. I. Direct Red 23)	urea
Sumilight Supra Red 4BL	(C. I. Direct Red 79)	urea
Sumilight Rubinol B	(C. I. Direct Red 83)	urea
Sumilight Supra Brown 3RL	(C. I. Direct Red 84)	urea
Sumilight Supra Brown G	(C. I. Direct Brown 106)	urea

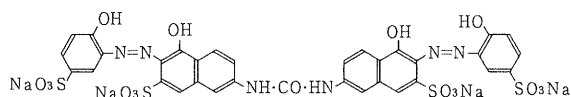
表—3 尿素系染色性不良直接染料

染料名	化学構造式
Direct Red 23 Direct Fast Scarlet 4BS	
Direct Red 79 Sumilight Supra Red 4BL	

Direct Red 83

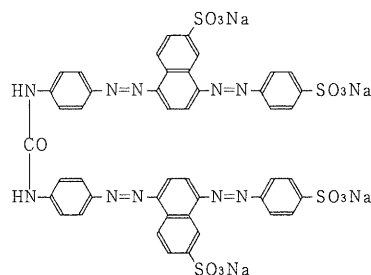
Sumilight Supra Rubinol B

(構) 銅錯塩



Direct Red 84

Sumilight Supra Brown 3RL



Direct Brown 106

Sumilight Supra Brown G

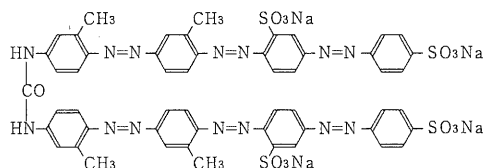


表-4 染色性良好建染染料と耐日光堅牢度

染料名		化学構造	堅牢度
Nihonthrene Yellow GCN	(C. I. Vat Yellow 2)	anthraquinone	3 ~ 4
Nihonthrene Yellow 3GC	(C. I. Vat Yellow 33)	anthraquinone	6
Nihonthrene Orange RR	(C. I. Vat Orange 13)	配合	6 ~
Mikethren Brill. Pink R	(C. I. Vat Red 1)	thioindigo	6 ~
Nihonthrene Brill. Red FBB	(C. I. Vat Red 10)	anthraquinone	6 ~
Nihonthrene Brill. Red FB	(C. I. Vat Red 16)	anthraquinone	6 ~
Mikethren Scarlet G	(C. I. Vat Red 61)	thioindigo	
Mitsui Indigo Pure	(C. I. Vat Blue 1)	indigo	6 ~
Mitsui Tsuya Indigo RN	(C. I. Vat Blue 3)	Br 化 indigo	
Nihonthrene Blue BC	(C. I. Vat Blue 6)	anthraquinone	6 ~
Nihonthrene Blue GCD	(C. I. Vat Blue 14)	anthraquinone	
Nihonthrene dark Blue BO	(C. I. Vat Blue 20)	anthrone	6 ~

Nihonthrene Brill. Violet RR	(C. I. Vat Violet 1)	anthrone	6～
Nihonthrene Brill. Green FFB	(C. I. Vat Green 1)	anthraquinone	6～
Mikethren Brill. Green GG	(C. I. Vat Green 2)	anthrone	
Mikethren Brown BR	(C. I. Vat Brown 1)	anthraquinone	
Nihonthrene Brown GR	(C. I. Vat Brown 44)	anthraquinone	6～
Nihonthrene Brown GG	(C. I. Vat Brown 72)	配合	
Nihonthrene Brown 2RG	—————	配合	
Mikethren Black BBN	(C. I. Vat Green 9)	anthrone	

文 献

- 1) 繊維学会；「繊維便覧 原料編」丸善、P. 649 (1986)
- 2) 木戸猪一郎；「繊維材料各説」三共出版、P. 43 (1979)
近藤 一夫、他；「染色科学」建帛社、P. 146 (1977)
矢部 章彦、林 雅子；「新版染色概説」光生館、P. 164 (1979)
- 3) 辻 和一郎；「ポリビニルアルコール」桜田一郎編、高分子学会 P. 190 (1956)
- 4) 曾根 健夫、山崎 隆、相宅 省吾、村岡雍一郎；繊維学会誌、28、318 (1972)
- 5) 曾根 健夫、長谷川浩子；繊維学会誌、44、629 (1988)
- 6) T. Sone, N. Ito; *Sen-i Gakkaishi*, 45, 86 (1989)
- 7) 安井 照夫；「PVA の世界」ポパール会編、高分子刊行会 P. 149 (1992)
- 8) 安井 照夫；「PVA の世界」ポパール会編、高分子刊行会 P. 146 (1992)
松村 秀一、田中 俊行；高分子論文集 (高分子学会)、50、761 (1993)
- 9) 繊維学会；「繊維便覧 原料編」丸善、P. 682 (1968)
- 10) 黒木 宣彦；「染色理論化学」楨書店、P. 450 (1968)
- 11) 藤野 清久、藤本 典秀、川口 実；繊維学会誌、15、576 (1959)
- 12) 岩垂 芳男、和泉 裕子、岡部 瑞穂、長山 芳子；繊維学会誌、36、T-93 (1980)
- 13) 堀江 広；私信

新しい「クチナシ染」について

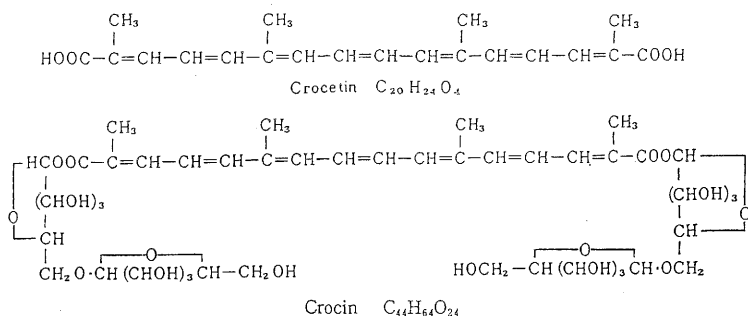
林 屋 慶 三

1. はじめに

クチナシは^{ツツ}梔子・^{ツツ}梔子・^{サンツツ}山梔子・^{ツツ}支子等の漢名があり、生薬としては山梔子、染料としては支子が使われることが多い。植物学では *Gardenia jasminoides* Ellis と分類され、アカネ科に属する東亜特産の植物である。中国の黄河以南、日本では本州南部及び沖縄の暖地の林内に自生し、静岡以西の各地の庭園に好んで栽植されている。晩春に佳香を放つ白い花を、初冬には^{ツツ}梔(酒盃)に似た形の橙色の果実をつける。

この果実が古来衣料の黄染めに使われ、梔子色・黄支子・山吹色の名を得て重用されてきた。染め方は「鄙事記」に「梔子の皮も実も細かに刻み。一夜水にひたし。よくもみて後。布袋にて漉し。滓を去り。その汁に帛を漬け。一夜置く。あけの日絞りあげ。糊を付け。きぬの裏を日おもてにて干す……¹⁾」とある。¹⁾慈しみつつ染上げてゆく様子が伝わってくる。その一方で、「果実の染用には、古来媒染剤無しで煮染が行われてきた。それも近年は堅牢度をあげるため、灰汁やアルミなどを用いるが、媒染剤の性格によって僅か色調に差は見せても、いずれも染上がりの黄色に変わりはない²⁾。」とある。

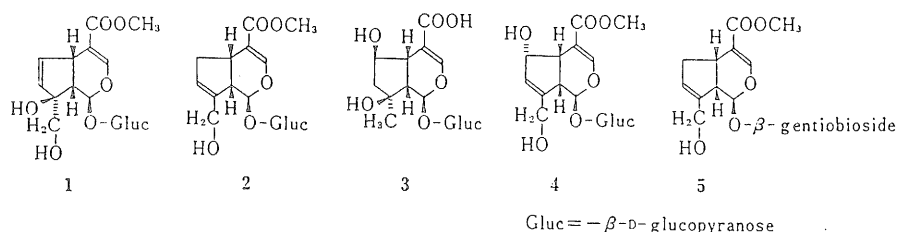
媒染剤で色変りしないことは、クチナシ染が、「思いの色のしたぞめにせん」と交染を楽しんだ古代の人に、また堅牢と便利を追う現代の人にも、重用されてきた所以であろうか。加えて近年、クチナシの色素が西洋からもたらされたサフラン(クロッカス)の花の雌蕊の色素と同じ「クロシン」であることが明らかとなってより、洋の東西で注目される貴重な色素として、その名を高めるようになった。古代の梔子染については新井氏による報告があり、その主色素クロシン、共存する多糖類とその染色過程での意義などが詳述されている³⁾。



第1図 クロシン (Crocic Acid $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{24}$) 新井ら：奈良大学紀要 No.5 (1976) より

さて、本報はこの貴なる黄の色素を横に見て、クチナシの秘めていた無色の成分「Iridoid (イリドイド)」の見せる奇異な性質について論じ、その染色への応用について述べる。

最近、生薬の成分を追いかけてきた化学者がクチナシから「イリドイド」と呼ばれる物質群を発見した。すでに樹皮・葉そして果実から得られた計5種のイリドイドは図2の構造をもつが、クチ



イリドイド配糖体

1 gardenoside 2 geniposide 3 shanzhiside 4 methyleacetyl-asperuloside 5 genipin gentiobioside

第2図 井上ら：薬学雑誌94, (1974) より

ナシの中ではすべて配糖体となり水溶性の物質として存在する^{4),5)}。次いで企業家達はこのイリドイド配糖体に酵素を働かせつつ、アミノ酸を加えると青色色素が生成することを知り、これを食品の着色剤として利用することに成功した⁶⁾。また恐らくこれにヒントを得たのであろう、「クチナシブルー」と名付けた色料が商品化されている。しかし、その色素形成の機構の詳細は今なお明らかでない。

化学染料が我国に入ってくるまでは紅花、藍、クチナシと、色料は草根木皮、天然のものであった。「草木染」とは昭和の初め山崎斌氏が古来の染法に命名した呼称であるが、一般受けしてうまく名付けたものである¹⁾。しかし自然科学者には「天然色素染め」の呼称の方が判りやすい。色素名が明示されるからである。この違いは草木に頼る人と化学に頼る人との感覚の相違かも知れない。本報はその中間の道を選ぶこととした。山吹色の染めを本命としたクチナシに化学の知恵を働かせて、新たに七色に衣を染める技を作出しようとしている。

2. 実験 (3例)

- A. クチナシの古来の染法に従い、先ず黄色に染上げる。
- B. 黄色染の残液 (イリドイド化合物を含む) に酵素を働かせ、アミン類を添加して各種の色素を調製し、それぞれの色に染上げる。

1 例 単 染

- (a) クチナシ果20 g (粉末) を温水200mlで2回抽出し、合してその内200mlを染液とした。染

液中に絹布10 gを浸し、常温で30分、7～80℃で5分加温し黄色に染上げ、よく絞り、絞り液を次の染液とする。

- (b) (a)の染色後の絞り液を30～40℃に保ちつつ、メチルアミン塩酸塩を1 g加え溶解後、酵素(β-グルコシダーゼ) 0.1 gを加えて数時間攪拌しているうちに濃紫色に着色してくる。この液を染液とし、絹布10 gを(a)の染色法と同様に染め、青紫色に染上げる。この間染液はpH 6であった。

この染法で絹布を染めた場合「二藍」(草木染の事典所載の色名)、羊毛布を染めた場合「藤色」に近い色相であった。

2例 単 染

- (a) 黄色染めは1例(a)に同じ。
- (b) 1例(b)記載のうちメチルアミンに代わってグルコサミン塩酸塩1 gを使用した点だけが違っている。この場合、酵素反応で青色に着色してくる。絹布10 gを染上げると「浅葱^{アサギ}」に近い色相であった。

3例 交 染

- (a) 黄色染めは1例(a)に同じ。
- (b) 青色染めは2例(b)に同じ。
- (c) (a)でそめた黄色布上に(b)で調製した青色液で交染し、「青磁色」に染上げる。

1～3例のいずれの場合も染後アルミ媒染を行ったが色調に大きな変化は見られなかった。

3. 考 察

クチナシの果実は古くから中南米で食用に供されていた。そして、たまたま果汁が皮膚に触れると暗紫色になることが知られていた。果汁の中の着色成分がgenipin(ゲニピン)という物質によるものだ、とも言われてきた⁷⁾。一方でクチナシは中国で漢方に使われ、消炎・利尿の薬として重宝されてきた。このようなことから、科学者達もこれらの化学構造・生合成の経路を知りたいと考え、注目するようになった。1970年になって、井上、田口らによってgeniposide(ゲニポサイド)、gardenoside(ガーデノサイド)2種のイリドイド配糖体の化学構造が明らかにされた⁴⁾。そして同類の物質が現在まで5種類確認され⁵⁾、推定も加えると9種にのぼっている⁷⁾。これらは大部分がグルコースと結合して配糖体として存在し、白色粉末として得られており、水に溶ける、色のない物質であった。「果汁が皮膚につくと赤紫色になる」という。色の本体とこれらイリドイドとが結びつくだろうか。

「果汁が」という情報から、水溶性→配糖体→結合するグルコースに働く酵素→β-グルコシダーゼ、の関与へと考えが進み、「皮膚に触れる……」という情報から、それらを構成しているタンパク

質→アミノ酸→アミン類、へと推理が進む。そして遂に無色のイリドイド配糖体に酵素が働いて、グルコースがはずれ、代わってアミン類が結合すると赤紫を思わせる色が出ることが確認された。このことが判ってくると間もなく食品着色料 GB（ガーデニアン・ブルー）が登場する。そして当然のこととして、染料として（クチナシ・ブルー）へと応用が広がった。

このような経過からも判るように、本報で述べる「クチナン染」は特に新規な発見を主張しようとしているものではない。表題に「新しい」と冠したのは、染める人自身が上に述べたようにクチナン中の色のないものから色のあるものを作り出す過程を楽しみながら染めてゆく、新しい試みを紹介したいと思ったからである。

この試みはまだ緒についたばかりであり、多くの検討すべきことが残っている。

1) イリドイド類について。

クチナン果を従来どおり水に浸して赤黄色の染液を得、絹布を山吹色に染上げた後の絞り液をそのまま次の染液として使うのであるから、その中には上述したように数種のイリドイド化合物が混っているのである。従って次いで添加する酵素とアミン類との反応で数種の色素が出来てくるはずである。例1の実験結果をペーパークロマトグラフィーで調査したところ、少なくとも3種の色素が検出された。幸いクチナン果中のイリドイドの70%がゲニボサイドであるから⁶⁾、このものが主に反応して着色してくる。その色が勝って今のところ色調に混濁した感じは見られないが、生成した色素名を厳密に問われると化学者は困るのである。

2) β -グルコシダーゼについて。

生体では多くの物質が配糖体として存在し、体成分を水に溶けやすくしたり、細胞膜を通り易くしたり、害物質を解毒したり、種々の役割を果たしている。グルコース（葡萄糖）が β -結合している場合が多く、そして酵素、 β -グルコシダーゼがその生成、分解に関与している。この酵素は純粹に精製されて研究用に使われており、粗製のものは複合酵素剤中に含まれた状態で一般向きの商品となっている。またこの酵素はビワの種子中に多くあるので、水中で砕いて使用するのも染めの楽しみを倍加させるであろう。純品に比べて酵素力は弱いですが、時間を掛ければうまく着色させることができる。

3) アミン類について。

アンモニア（ NH_3 ）のH原子を炭化水素基で置き換えた化合物をアミン類と呼んでいる。例1で使ったメチルアミン（ CH_3NH_2 ）は NH_3 のHを $-\text{CH}_3$ と置換したもの、例2で使ったグルコサミンは NH_3 のHをグルコースと置換したもの（カニの甲羅の構成成分）で、いずれも市販されている。アミン類は別の言葉で言えば、N原子を含む化合物をNを中心に見た呼称とも言える。お馴染みのグルタミン酸（味の素）のようなアミノ酸類もこの中に入る。

以上のことから判るように、イリドイドとアミン類との反応では、無数といってよい数のアミ

ン類が使用でき、従って種々の色調の色素を作る可能性がある。本実験で試みた数種のアミン類と、生成した色素の色調と、ペーパークロマトグラフィーの Rf 値を別表に示す。

第3図 新しいクチナシ染で生じた色素の色調とペーパークロマトグラフィーの Rf 値

展開液：酢酸エチル1：メタノール10：水2

ア ミ ン 類	色 調	ペーパークロマトグラフィーRf
アルギニン	青	展開不良
グルタミン	青 紫	展開不良
グリシン	紫 赤	展開不良
グルコサミン	濃 青	0.23, 0.29
エチルアミン	赤 紫	0.30, 0.40
アミノエタノール	紫	0.13, 0.25, 0.46
メチルアミン	青 紫	0.13, 0.30, 0.46
※ クチナシ水抽出液	黄	0.39

註：※印は酵素もアミン類も添加しておらない。

従って、古来のクチナシ染の黄色色素、クロシンのスポットである。

4. 結 び

晩春には白花の佳香に酔い、初冬には果実の山吹色を身にまとして、古代の人はクチナシを四季の友として暮らしてきた。そしてクチナシ染めには「黄支子」という立派な名がついている。京都龍安寺前、きぬかけの路に沿う指月林の一隅にある、繊維染色研究所で、この一年構想した「新しいクチナシ染」をどのように命名しようかと頭を悩ませている。「黄支子」を姉と見れば妹のこのヤンチャ娘の名は難しい。「姉妹支子」、あるいは多彩な色を出す「彩支子」か、夢多い「虹支子」か。それとも生物化学者らしく「酵素染め」と名付けようか。

たしかに筆者の心の中では、「草木染」を「酵素」という眼を通して見直して見たい、という想いが切である。色作りに酵素を働かせたいのである。

稿を終るに当たって、食品着色料に関して文献・資料をお教え下さった、木村邦男氏、内藤謙一氏、また染色用色素をご恵与下さった、高橋誠一郎氏に厚くお禮申します。併せて、実験遂行を励ましつつご指導下さった、相宅省吾・新井清両学兄に感謝します。

文 献

- 1) 山崎 青樹；草木染の事典 P 96 昭61 東京堂出版
- 2) 御所見直好；染織 α №146 (1993) 67～69 染織と生活社
- 3) 新井 清；奈良大学紀要 №5 (1976) 48～60
- 4) H. Inouye et al.；Tetrahedron Letters (1969) 2347
- 5) 井上 博之他4名；薬学雑誌 94(5) (1974) 577 ～586
- 6) 長谷川香料KK；特許公報 昭61-19234
- 7) 天然着色料ハンドブック P46

茜色素によるポリエステル繊維の染色

麓 泉

1. 緒 言

草木染に使われている植物や動物からの生物染料は、古くから天然繊維の利用に伴って使われてきている。しかし、シルクライク合成繊維類の多種多様な開発の例でみられるように、天然繊維に対する合成繊維の歩み寄り指向はますます拡大し、天然繊維と合成繊維の混紡、交換品は、もう既に肌着類から靴下にまでおよんでいる。したがって天然染料がもつ特色、すなわちその複合色素組成に基づく落ち着いた色と、人体へのやさしさ、安全性が合成繊維にも求められようとする時代がそのうちこないとも限らなくなってきた。

さて、三大衣料用合成繊維の一つであるナイロンは、絹や、羊毛などの蛋白繊維類と同様にイオン染色が可能な繊維であるため、生物染料によるイオン反応的な染色が、ある程度可能であるが、ポリエステルは繊維内部のミクロ構造がぎわめて緻密であり、疎水性が高くて染料分子の侵入を妨げる上に、染料との反応性に乏しい。一方の生物染料は水を媒体としてつくられた組織や細胞から抽出された親水性のものが多く、ポリエステルの染めるには多くの困難が予想される。しかしそのなかでも、たとえば、紫根から得られたシニコン系色素は、脂溶性のものであり、染色史上、最も古くから用いられた材料の一つである茜もまた、水に溶けにくい色素をかなり含んでいる。本報告はシルクライクポリエステル繊維に対する茜色素の染色について得た興味ある結果をまとめたものである。

2. 実験条件

2-1. 試料布

試料布には、東レ紡製シルクライクポリエステル繊維のシルック「美さか」長襦袢地：桐を用いた。

2-2. 染 料

はじめに述べたように、ポリエステル繊維は、高度に疎水性であるために、合成染料で染めるには疎水性の高い分散染料が一般に使用されている。茜には水に溶けにくいアントラキノン系色素が含まれているが、生きている植物組織内では、その多くが水溶性の配糖体となって存在し、乾燥貯蔵中に酵素などの働きで一部が糖を分離した構造（アグリコン）となって、疎水性が高まるものと見られる。著者らは、各種の茜からアントラキノン系色素のプロソイドプルプリン、アリザリンなど

を始め、20種類以上の色素配糖体、およびアグリコンを抽出物から確認している¹⁾。本実験に用いた材料はインド茜、および、細胞培養で得られている茜カルス（三井石化製）などの乾燥品である。また茜カルスから得た抽出液を酸加水分解処理すると、配糖体色素の大部分から糖が分離され、茜色に発色する色素の主役となるプルプリンが多量に生産されることも明らかになっているので¹⁾、等温染色実験を行うモデル染料にはプルプリンの試薬品から再結晶によって得た純品を用いることにした。

2-3. 染色用溶媒

水を媒体とした染色ではポリエステル繊維は一般に高温高圧条件（120～130℃）で染められているが、常圧でこの温度を得るためには、水よりもはるかに沸点の高い溶媒を染浴に使用しなければならない。

非水系の有機溶媒を染浴に用いる、いわゆる溶剤染色の研究は従来からも行われており、主としてクリーニング用の塩素系溶剤（トリクロルエタン、テトラクロロエタンなど）が試みられている。しかし、これらの溶媒の揮散ガスによる大気オゾン層の破壊問題のために、早晚、使用が禁止されようとしている上、著者の追試によれば、これらは、油溶性有機物質に対する溶解度パラメータが高いため、染料の溶解性能が強すぎて繊維と溶媒間における染料の分配は溶媒側に有利、繊維側に不利となって染着されにくい。

相宅ら²⁾は、このような場合に用いる溶媒として、繊維、染料のどちらに対しても不活性であること、安全性が高いこと、水溶性で取扱い易いこと、安価であることなどの条件を満たすものとしてエチレングリコールおよびそのポリマーがとくに適しているということを指摘した。

エチレングリコール（以下、EG と略称）は沸点197℃で、そのポリエステル染色に適当な温度を維持することが可能であり、水と適宜に混合すれば、染料に対する溶解度パラメータをそれに応じて変えることが出来、低コスト化、および火気に対する作業上の安全性も向上する。予備実験の結果では、水との混合割合を1：1付近にすることで、茜色素の溶解と染色を最も有利に導くことを見いだした。

2-3. 媒染剤および媒染溶媒

茜の色素はアリザリン、プルプリンを主とするヒドロキシアントラキノン類であり、いわゆる先媒染を施してから染める媒染染料であるから、染色に先立って先ず金属媒染（通常、茜色の発色にはアルミニウム媒染）を施さなければならない。絹、羊毛などの蛋白繊維の場合は、無機塩によって容易に金属イオンを繊維内に搬送し、媒染の目的を達成できるのであるが、ポリエステル繊維の場合は疎水性がわざわざして繊維内に水分子が入りにくい上、緊密な繊維構造であるために、予備実験によると、無機アルミニウム塩の水溶液からは、たとえ高温高圧としたところでアルミニウムイオンが繊維内に入りにくく、媒染の目的を達し得なかった。

そこで水溶性には乏しいが、その代わり繊維との親和性が期待される有機塩を種々試みたところ、アルミニウムアセチルアセトネート（以下、A ℓ -AA と略称）が最も適当な媒染剤の一つであることが判った。EG／水混合溶媒は A ℓ -AA の溶解性もよく、媒染浴の溶媒としても適当である。

予備実験の結果、EG／水の混合割合を 2／1 とすれば、高温条件でかなりの量の A ℓ -AA が溶解することが判った。

2-4. 媒染および染色条件

EG／水を 2／1 とした混合溶媒に 1％の割合で A ℓ -AA を加え、110℃に昇温して溶解し、媒染浴とした。浴比が 1：30となるように試料布を入れて 1 時間処理したのち水洗いし、自然乾燥させた。

茜カルスを用いる染色の場合は、EG／水を 1／1 とした混合溶媒に、ガラス繊維の布袋に入れた茜カルスを 10 g／ ℓ の割合で加え、107℃に昇温して約 30 分間色素を抽出した後、その温度で試料布を浴比 1：50 で 1 時間染色した。また、この染浴にプルプリンを 2％owf の割合で添加して染める実験もおこなった。

インド茜による染色では EG／水を 1／1 とし、浴比 1：30 とした混合溶媒中に試料布と同重量（100％owf）のインド茜の粉末を試料布と共にいれて 107℃で 1 時間、同浴で加熱し、色素抽出と染色を同時に行った。

2-5. モデル色素プルプリンによる等温吸着実験

EG／水を 1／1 とした混合溶媒を用い、107℃、および 100℃でプルプリンを溶解し、未媒染および媒染済みの試料布を染色し比較した。なお、プルプリン濃度と染色時間は実験目的に応じてその都度決定した。プルプリン吸着量は、残浴の吸光度を測定し、検量線によって残浴中のプルプリン濃度を求め、初浴濃度から差引いて算出した。

2-6. アルミニウム吸着量の定量

前項、2-4 の媒染を行った試料布内に、アルミニウムがどれだけ吸着されているかをモリン蛍光法によって確認した。媒染と染色を終わった試料布の一定量を、るつぼ内で燃焼灰化し 1：1 塩酸にとかした後、モリン溶液により、アルミニウム／モリンのキレートに伴う蛍光を発色させ、蛍光分光光度計を用いて励起波長 440nm の蛍光強度を測定し、検量線と対照してアルミニウム量を求めた。

3. 結果および考察

3-1 インド茜および茜カルスによる実用染色実験

2-4 の染色方法でインド茜を用いた場合に、マンセル値で色相 5.6R 明度 6.4 彩度 6.9 の浅緋色の染色布を得た。茜カルスとプルプリンの混合染色では、濃色の茜色（マンセル値で色相 9.4R

明度4.9 彩度9.6) が得られた。これらについて、JIS による染色堅牢度試験をおこない、表 1 に示すような実用に適合する堅牢度の結果を得た。

3-2 ポリエステルに対するプルプリンの等温吸着

3-2-1 染着速度と拡散係数

2-5の方法でプルプリンをモデル染料とした107℃の染色速度曲線を図 1 に示す。

この場合の吸尽率/時間のデータを、麓³⁾の経験速度式に入れて平衡吸尽率の推定値を求め、有限染浴の場合の計算に適用される Wilson 式⁴⁾から Shibusawa⁵⁾によって簡略化された近似式を利用して、コンピュータにより、拡散係数Dを算出した。

その結果、Dは $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ であった。この値は一般に知られている水媒体中でのポリエステル繊維に対するアントラキノ系分散染料の場合($\times 10^{-11} \sim 10^{-12}$)に比べてかなり大きな値で、本実験における溶媒や温度の設定などの諸条件が染色に有利な条件であることが判った。

3-2-2 等温吸着式

浴比 1 : 80 とし、濃度段階を変えて、2-5の方法で等温吸着実験を行ったところ、染色が平衡に達する時間は、107℃で10時間、100℃で20時間であった。前項と同様な方法で残浴測定により、繊維内と染浴のプルプリン濃度を求め、図 2 に等温吸着線を示した。

図 2 において、媒染して染めた場合の等温吸着線を見ると、繊維内濃度が25mmol/kg付近に至るまで上に凸の膨らみがみられている。この膨らみは未媒染で染めた吸着線には見られていない。また、吸着量がそれ以上になると、吸着線は未媒線のものとはほぼ平行の直線となり、分配型に移行するのがわかる。

一方、2-6の分析結果からは、繊維内アルミニウムの量は、7.26mmol/kgであった。したがって、前述の25mmol/kgのプルプリン吸着量はその3倍のモル数に相当することになる。A ℓ -AA はA ℓ 1個につき、3モルのアセチルアセトンが配位した構造をとっているが、それらのアセチルアセトンがすべてプルプリンに置き変わったものとする、この等温吸着が示す非分配型の吸着部分はA ℓ の3倍モルに相当することになるので、その吸着量のすべてがA ℓ と1 : 3の比でキレートしているという可能性がまず考えられる。

しかし、化学平衡の原理から考えると、キレートしたプルプリンと未反応のプルプリンが繊維内で平衡を保っているはずであるから、もう少し詳細に検討するために、キレートによる配位型吸着をラングミュア型と仮定し、等温吸着線の歪部分は分配型との混合によるものとして次のような吸着式を用いた。

$$Df = \frac{abDs}{1 + aDs} + KDs$$

ここで K : 分配係数

a : 吸着の強さに関する定数

b : 座席型吸着の飽和量に関する定数

D_s : 浴濃度 D_F : 繊維内濃度

この式の右辺の第 1 項をラングミュア型、第 2 項を分配型によるパラメータとする。

D_s 、 D_F に実測値を入れ、 K には未媒染の染色で求めた分配係数を代入し、コンピューターによるさぐり計算で最小二乗法による最適化を行い、第 1 項における定数 a 、 b を求めた。これらの a 、 b 値と共に、 D_s にはひずみ部分の最大吸着量 24 mmol/kg と平衡関係にある染浴の濃度を代入して計算すると、第 1 項は 8 mmol/kg となった。このモル量は繊維内アルミニウムのモル量とほぼ同量である。したがって、吸着して繊維内でキレートしているプルプリンと Al の比は、ほぼ 1 : 1 となっている。吸着しながらキレートにあずからなかった残りのプルプリンは疎水吸着にとどまったままであると見なされる。

そこで、 $Al-AA$ とプルプリンとのキレート反応を、繊維内の微細構造の影響を受けない媒体内でも確かめておくために、エタノール中での連続変化法を適用してキレート呈色反応を行った結果、やはり反応は 1 : 1 型であることがわかったので、上記の等温吸着の解析結果が妥当なものであることが裏付けられた⁶⁾。

3-2-3 吸着量と発色

等温吸着実験で得た試料布について表面色を測色し、吸着量と Lab 測色値との関係について調べた。赤味量を示す a 値と黄味量を示す b 値の比、 a/b を赤味係数とし、媒染、未媒染で比較すると図 3 のようになる。プルプリンはアルミニウムとキレートすることによって赤味を増し、茜色発色の主力色素となるが、媒染染色布は未媒染染色布に比べて明らかに赤味が多く、キレートに伴った発色の影響が顕れていることが判る。また興味あることは、吸着量が増加するにつれて媒染染色布の赤味係数は減退し、未媒染染色布の値に近づいてゆくことである。これは吸着量が少ない場合はキレートが発色の主役を演じているが、吸着量が増してキレート結合が飽和すると吸着の増加分はキレートできずに分配型疎水結合による発色が上積みされてゆくためと考えられ、図 2 でみた等温吸着線のひずみが、分配型の直線系へと移行する現象をよく説明している。

4. 総括

合成繊維に対する天然染料という異質な組み合わせが、天然繊維と合成繊維の混用による肌着類について必要とされる場合があり得ることを予想し、長襦袢用のシルクライクポリエステル試料布を用い、茜色素による媒染染色を試みた。

媒染剤には疎水性の有機金属塩であるアルミニウムアセチルアセトネートを用い、溶媒には水を

適量混合したエチレングリコールを用いて110℃で媒染処理を行ったところ、ポリエステル中にアルミニウム含有量を7.26mmol/kgとする媒染をおこなうことができた。また、同様の溶媒は疎水性の高い茜色素をよく溶かすので、107℃の高温染色を行うための染浴用の溶媒に使用することができた。インド茜、細胞培養による茜カルスなどの茜色素を用い、このような媒染染色をおこなうことによって、ポリエステル繊維を茜色に染めることができ、耐用性に関しても、耐光、耐洗濯、耐摩擦、耐汗などについて、実用性のある染色堅牢度が得られることが判った。

プルプリンを用いた等温吸着実験の結果では、吸着されたプルプリンは、繊維内のアルミニウムと1:1のモル比でキレートするが、非キレートのプルプリンと繊維内で平衡を保ちながら吸着されていて、キレート座席が飽和するとさらに分配型吸着がそれに加わることが判った。

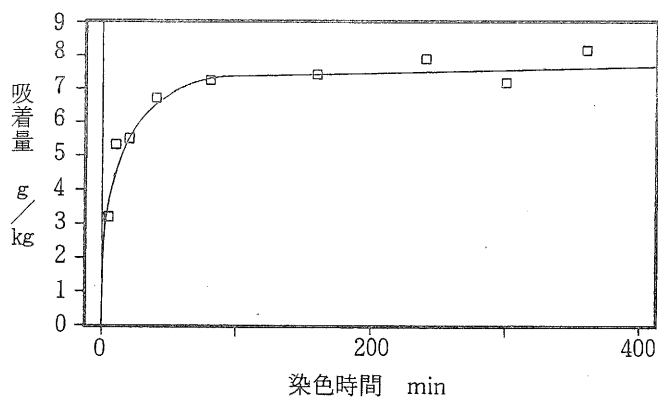
(1993年11月)

参考文献

- 1) 麓 泉, 菅 忠三; 染色工業, Vol. 41, p.328 (1993)
- 2) 相宅 省吾, 麓 泉; 繊維学会秋季研究発表会要旨集 p.F-131 (1992) 福岡
- 3) 麓 泉; 繊維学会誌, Vol. 42, p.T-534 (1986)
- 4) A. H. Wilson; Phil. Mag., Vol. 39 (7), p.48 (1948)
- 5) T. Shibusawa; J. Society of Dyers & Colorist, Vol. 11, p.231 (1985)
- 6) 麓 泉; 覚誉会染色研究会 (研究報告第20報), (1993.9.28)

表1 茜カルスを用いて媒染染色をされたポリエステル繊維の染色堅牢度

試験項目	試 験 方 法		等 級
耐 光	フェードメーター 7時間露光		変 退 色 3－4
耐 洗 濯	JIS L 0884 A-2 号		変 退 色 4
			汚 染 (絹) 4
			汚 染 (綿) 4－5
耐 汗	JIS L 0848 A 法	酸 性	変 退 色 5
			汚 染 (絹) 3
			汚 染 (綿) 4
		アルカリ性	変 退 色 5
			汚 染 (絹) 3
			汚 染 (綿) 3－4
耐 摩 擦	JIS L 0850		汚 染 4



(媒染: Aℓ-AA 110℃ 60min
 EG/水 (2:1) 浴比 1:30
 染色: プルプリン 2%O.W.F. (0.25 g/ℓ) 107℃
 EG/水 (1:1) 浴比 1:80
)

図1 プルプリンの染色速度曲線

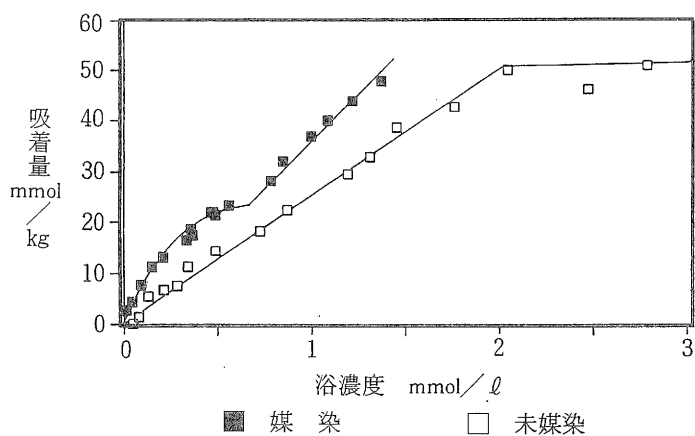


図2 プルプリン107℃染色における
媒染染色、未媒染染色の吸着量の比較

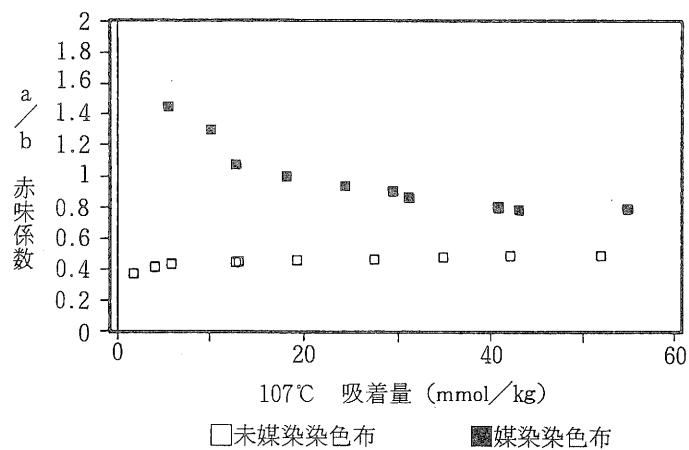
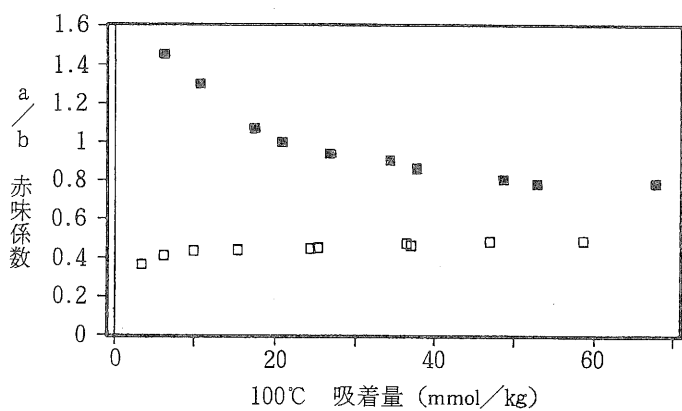


図3 プルプリン吸着量と赤味係数 (Lab 値による)

草木染の色に与える水の影響について

渡 辺 久 子

1. はじめに

講師をしている品川区の文化センターの美術工芸室で染めた色と目黒区内の自宅で染めた色とが違うように感じられたことがあった。品川で染めた色は目黒で染めた色より全体にやや明るく透明感が有るように見えるのだ。草木染は使用する植物の量や採集時期、染色時間や手順といったさまざまな染色条件の違いにより発色が微妙に異なり、全く同じ色を染色する事は不可能と言われている。センターと自宅での色の違いもそうしたことによるのではないかと考えられるが、一方、使用する水によって発色が異なるともよく言われることである。センターと自宅の色の微妙な違いは水にも関係があるのだろうか。水の違いで本当に発色が違ってくるのか、また実際にどの程度発色に違いがあるのかを確かめてみたいと思った。厳密な実験は専門外でもあり、自宅で出来る範囲での実験を試みた。

2. 実 験

2.1 材 料

2.1-1 使用した水（数字はサンプル番号）

- 1 品川区立東品川文化センターの水
- 2 目黒区三田の水

使用量：採水地一カ所につき約1.2リットル

2.1-2 布

絹（デシン）21×17cm：使用する水を使い中性洗剤で精練した。

2.1-3 染 料

スオウ液（田中直染料店）

天然染料による染色に使う水の適性を調べるには蘇芳を使う。))

2.2 実験染色の手順

- 1) 精練 水200cc 中性洗剤 2 cc 沸騰 5分
- 2) 先媒染 水300cc 酢酸アルミニウム1.2g 沸騰 5分
- 3) 水洗 水200cc
- 4) 染色 水300cc スオウ液 6 cc 沸騰 7分
- 5) 水洗 水200cc

3. 実験の結果

目で見て二カ所の発色は明らかに異なった。以前感じたのと同じように、品川のセンターの水で染色したものは自宅（目黒）の水を使った色よりやや明るく染まった。どこでも同じだと思ってた水道水で、このような違いがあるのは面白いと思い、別の箇所の水道水や湧き水、市販されている各地のミネラルウォーターでも染色を試みた（詳細は表1）。また染料本来の発色を見るために精製水による染色も行った。

4. 色彩色差計による測定

実験で染色したサンプルを色彩色差計で測定して、視覚判断に頼ったサンプルの色の傾向を数値化した。図1, 2, 3は色相を表したもので、a*軸に近いほど赤味を増し、b*軸に近いほど黄味を増す事を表し、数値が高いほど色の鮮やかさが増す。図4, 5, 6は明度（L）と彩度（C）を表している。

5. 測定の結果

水道水による色は数値がほぼ同じレベルに集中しているが、その中で目黒の水（2）による色だけは黄に偏っていて彩度が低いということがわかった。その目黒の水と品川の水（1）とは実験前の視覚的印象を裏付けるように、いずれの図でも位置を異にしており、二カ所の色に違いがあることが測定からも明らかとなった。また1は、新宿の水（5）と共に色相、明度、彩度共に精製水の色（24）に近い値であった。

天然水では測定値にややばらつきが見られた。色相では、大文字山の湧き水（9）と六甲の水（11）が黄味が強い。摩周の水（15）と能勢の水（18）は共に赤味に偏り、明度、彩度も高かった。表2のマンセルの色相値では、ほとんどの色は3.8-5.4Rの間に納まっているが、vittel（19）とevian（20）は1.5R, 0.1Rと、赤色である事を示す数値が他に比べてかなり低い。これについては染色中の染液の色や濡れているサンプルが紫色に見えるということを裏付けている。

6. 考察とまとめ

草木染に使用する水により生ずる色差の原因は、天然水の場合、採水地の土壌に有るのではないかとされる。11はサンプル中一番赤味が少ない。これは、採水地の六甲山が花崗岩でできた山であるので東神戸の湧き水には鉄分が多いということと関係が有るのではないかと（武庫川女子大学の麓泉先生の指摘）と考えられる。また19, 20, 21はいずれもヨーロッパの天然水であるが、19, 20のマンセル色相値は極めて低いR系であるのに比べ21は4.7Rと国内の水と変わらない（表2）。これは採水地が日本国内の土壌に似た火山性の酸性土壌からの湧き水で有るため（※volvicのラベル

による)と思われる。一般にヨーロッパの土壌はカルシウムを多く含んだ中性の土壌が多い。19, 20はカルシウム、マグネシウムの含有量が多く、従って硬度も高い水であり、21とは違った土壌に育まれた水であることが窺える(表1)。15, 18はいずれも色相、明度、彩度共に他と違いを示しているが、ボトルに成分の明記がないので、こうした特徴が何によるのかは分からない。しかし比較的計測数値に近い17のミネラル含有成分が他に比べて低いこと、また24の精製水の色に比べても明度、彩度共に高いことから15, 17, 18の水には蘇芳の色を鮮やかに発色させるものがあるとも考えられる。実験の発端である品川1と目黒2の水道水や湧き水についても含有成分は不明で、色差が何に因るかはわからなかったが、発色が違うことは明らかとなった。また東京都心の品川の水と新宿の水による発色が精製水24と似ていることは面白いと思った。

化学染料が使われるようになる前は、染色は全て天然染料によって行われていた。現在、染色工業においては水を化学的に処理して発色への影響を少なくしているという。そうしたことができなかった時代には、水は色の良し悪しを決める大切な要素であったと思う。土壌成分が水の成分を決めるように、水はその土地の染織工芸の色を決め、人々の色彩感覚にも影響を与えたのではないだろうか。草木染の発色と水との関係を知ることにより、あらためて土壌や水の保全の大切さを思った。

〔謝 辞〕

各地の水道水、湧き水の採水に当たっては当研究所の相宅省吾先生、大沢葉子さん、高橋早苗さん、大福はつさんの理解あるご協力をいただきました。また、染色サンプルの色差測定は、当研究所の麓泉先生の全面的なご協力によりました。ここに謝意を表します。

参考資料

- 1) 前田 雨城 『色』 法政大学出版局 1982
- 2) 東京の水を考える会 『どうなっているの? 東京の水』 北斗出版 1990
- 3) ミネラルウォーター研究会 『おいしい水』 マインドカルチャーセンター 1993

第1表 実験に使用した水

水道水

	採 水 地	水 系 ¹⁾	浄 水 場 ¹⁾
1	品川区東品川	利根川水系	朝霞
2	目黒区三田	多摩川水系と利根川水系の混在	境、三郷
3	世田谷区中町	相模川水系	長沢
4	葛飾区東立石	利根川水系	金町浄水場
5	新宿区新宿	利根川、多摩川水系の混在	東村山、三郷
6	神奈川県茅ヶ崎市松波		
7	〃 秦野市今泉		

湧き水

	採 水 地	pH
8	京都市竜安寺	5
9	〃 大文字山	
10	東京都目黒不動（龍御神水）	5 - 6

ナチュラルミネラルウォーター、ナチュラルウォーター※³⁾ ※はラベルによる

	商 品 名	採 水 地	原水の種類	殺菌方法	ミネラル含有量mg/ℓ					pH
					Ca	Mg	Na	K	硬 度	
11	六甲の おいしい水	兵庫県 神戸市灘区	鉱 水	濾 過	24	5.7	18	0.38	2.8	7.7
12	南アルプス の天然水	山梨県北巨摩郡 白州町	鉱 水	加熱殺菌	11	1.4	6	2	33.1	7.1
13	安曇山水	長野県松本市 今井中道	深井戸水	加熱殺菌	12	3	4	0.8	40	6.8
14	富士ミネラル ウォーター	山梨県西八代郡 下部町	鉱 泉 水	加熱殺菌	25	1.3	25	0.66	7.7	7.8
15	摩周の霧水	北海道川上郡 標茶町	湧 き 水	加熱殺菌	—	—	—	—	25.6	7
16	龍泉洞 地底湖の水	岩手県下閉伊郡 岩泉町	鉱 泉 水	濾 過	—	—	—	—	81	7.6
17	天狗の水	京都市左京区 鞍馬本町	鉱 泉 水	加熱殺菌	0.54	0.44	1.4	0.32	3.11	6.3
18	能勢の水	大阪府豊能郡 能勢町	湧 き 水	加熱殺菌	—	—	—	—	22	7.1
19	Vittel	フランス ヴォージュ県	鉱 泉 水	無 殺 菌	202	36	3.8	2	649	7.1
					※(サルフェート 306)					
20	evian	フランス エビアン	※湧き水	無 殺 菌	※78	※24	※5	1	297.5	※7.2
					※(重炭酸塩 357 硫酸塩 10 塩化物 4 硝酸塩 (N) 1)					
21	volvic	フランス ビュイ・ ドゥ・ドーム県	鉱 水	無 殺 菌	10.4	6	8	5.4	50	7
22	美し水	トルコ、アダナ	鉱 泉 水	濾 過	36	8.7	1.6	0.3	124.8	8
23	きりしま*	鹿児島県姶良郡 牧園町	温 泉 水	濾 過	※31	※9.05	※37.7	※8.34	※123.07	※8.
					※(Ge 0.044 Se 0.74 Si 216 Mn 0.146 Cu 0.026 Mo ND)					

精製水

	採 水 地	pH
24	日本薬局方精製水	5

備 考³⁾

ナチュラルミネラルウォーター：地表から浸透し、地下を移動、又は滞留中に地層中の無機塩類が溶解した地下水を原水としたもの。

ナチュラルウォーター：特定の水源から採水された地下水を原水とし、沈澱、濾過、加熱殺菌したもの。

深井戸水：70m以上の深い井戸から取水した地下水。

湧き水：自噴している地下水。

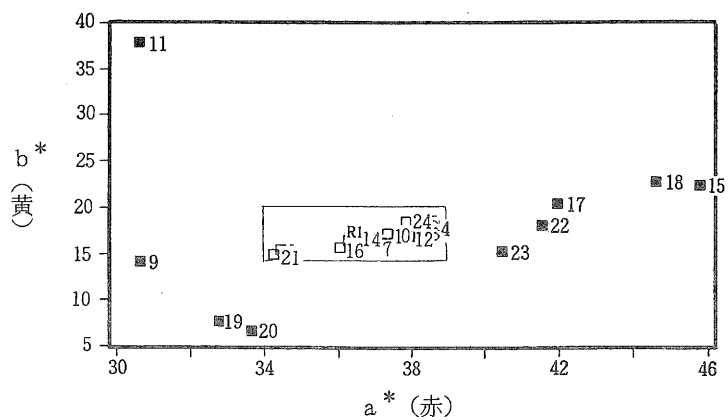
鉱泉水：自噴する地下水のうち水温が25℃未満の地下水。25℃以上は温泉水。

鉱水：ポンプなどで取水した地下水のうち、溶けているミネラル分などにより特徴づけられる地下水。

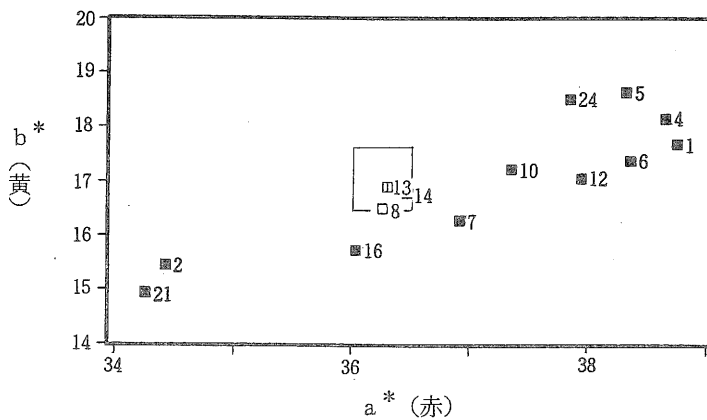
硬度：カルシウムイオンとマグネシウムイオンの合計量を、炭酸カルシウムの量に換算して1リットル中に何グラムあるかを表したもの。 $\text{Ca} \times 2.5 + \text{Mg} \times 4 = \text{硬度}$

第2表 実験サンプルのマンセル値

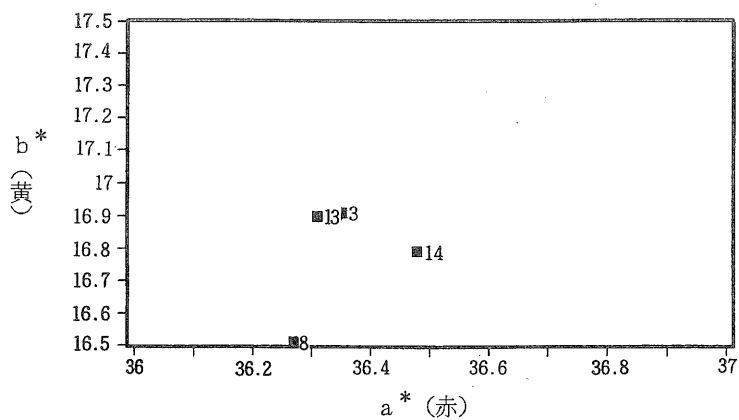
	色 相	明 度	彩 度
1	4.8R	3.0	9.8
2	4.7R	2.8	8.8
3	5.0R	2.8	8.3
4	5.0R	2.8	8.8
5	5.2R	3.0	8.8
6	4.8R	2.8	8.9
7	4.7R	2.8	8.5
8	4.9R	2.9	8.4
9	5.1R	2.6	7.0
10	4.9R	2.8	8.5
11	4.4R	2.9	9.1
12	4.7R	3.0	8.8
13	5.0R	2.9	8.3
14	4.9R	2.9	8.3
15	5.1R	3.2	10.6
16	4.7R	2.7	8.3
17	5.2R	3.0	9.7
18	5.4R	3.3	10.4
19	1.5R	2.4	7.6
20	0.1R	2.7	7.9
21	4.7R	2.7	7.9
22	4.5R	2.9	9.6
23	3.8R	2.5	9.4
24	5.3R	3.0	8.7



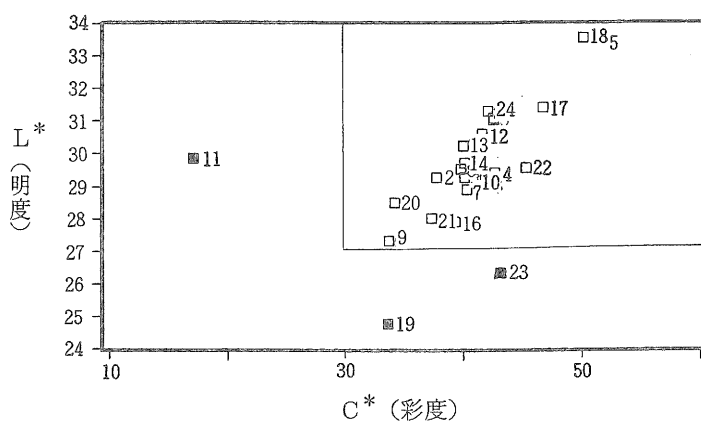
第 1 図



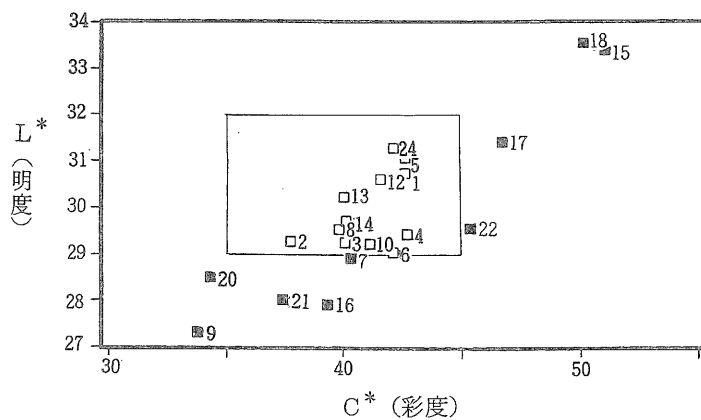
第 2 図



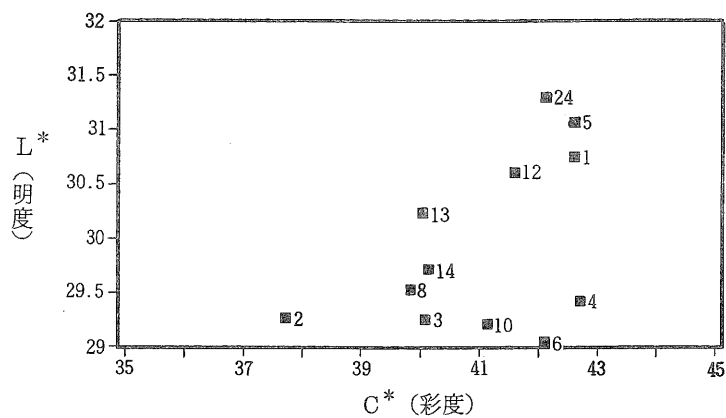
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

《執筆者紹介》

(所 長)		相 宅 省 吾
氏 名	職 歴	京都工芸繊維大学 名誉教授
職 称	号	工学博士
専 攻	趣 味	繊維化学 服飾文化史
		弓道五段 テニス ハイキング
(所 員)		新 井 清
氏 名	職 歴	奈良大学 名誉教授
職 称	号	理学博士
専 攻	趣 味	有機生物化学 考古化学
		登山 古道探訪
		林 屋 慶 三
氏 名	職 歴	京都工芸繊維大学 名誉教授
職 称	号	農学博士
専 攻	趣 味	生物化学 蚕糸学
		テニス 撞球(四つ玉)
		麓 泉
氏 名	職 歴	武庫川女子大学教授
職 称	号	工学博士
専 攻	趣 味	染色学
		園芸
		渡 辺 久 子
氏 名	専 攻	女子美術大学芸術学部工芸専攻卒
	作家歴	染色・織物
		モダンアート展入選('85)
		新制作展入選('85、'87、'88)
		朝日現代クラフト展入選('89)
趣 味		猫ウォッチング
		曾 根 健 夫
氏 名	職 歴	徳島文理大学教授 工学博士
		井 上 清 博
氏 名	職 歴	F & D 研究所 工学士

1993年11月1日 発行

発行所 財団法人 覚 誉 会

京都市中京区室町通御池南入

TEL 075 (211) 4171