

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

第 14 号

第 14 号

2003年3月

會 譽 覺
所 究 研 色 染 維 織
集 文 論

光 澤

第 14 号

2003年3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

『覚嘗会研究所の誕生を顧みて』	1
-----------------------	---

故 繊維染色研究所長

相宅省吾先生を追想し御遺徳を偲ぶ	7
------------------------	---

林屋 慶三

論 文

アントシアン色素による染色の研究（第5報）

シアニジン、およびペラルゴニジンを主成分とする

色素の染色堅牢度	9
----------------	---

麓 泉

インド藍とイサチンを原料とするインジルビンの合成（その2）	21
-------------------------------------	----

— インジゴの過還元と生成インジルビンの確認について —

曾根 健夫

絹繊維に関する研究（その5）	31
----------------------	----

高橋 重三

資 料

「針と糸」あれこれ	35
-----------------	----

原 幸代

『覚誉会研究所の誕生を顧みて』

昭和59年12月のこと

ビニロンの発明で、文化勲章を受賞されたあの有名な大御所櫻田一郎先生とその愛弟子で、かつてタバコや米の糸造りでその名を馳せられた糸造り名人の相宅省吾先生に覚誉会繊維染色研究所設置の是非をめぐって意見交換をお願いしたことがある。

当時、弊財団は文部省の要請を受け下記のような覚誉会繊維染色研究所設立趣意書に基づき、委託形式による繊維染色研究をすすめていた。

覚誉会繊維染色研究所設立趣意書

趣 旨

京都における伝統的精神である、新しい知識を尊重集約する事業の発展を期するため、京都の風土と龍安寺界域の環境を利用し、財団法人覚誉会の目的に則り、覚誉会繊維染色研究所を設置する。

勿論、この種の委託研究はあくまでも一時的な経過措置であった。弊財団においては繊維工業並びに染料工業に関する学術の進歩発展に寄与するという大目的があり、事業活動の筆頭に学術研究を置き、先人達はひたすら、研究所の設置に向かって努力を重ねられていた。その、さ中に第二次世界大戦が勃発、不運にも戦後の激しい経済変動により大半の資産が価値を喪失し、念願とする研究所の建造問題は夢のまた夢に終わってしまっていた。然るところ、昭和57年に至りオーナーの矢代家より弊財団に対し、再度不動産の寄贈申し出があった。この申し出には衣笠山麓の土地約3,200坪と諸建物を青少年の精神道場として活用してもらいたいとの要望が付されていた。然しながら、弊財団の寄付行為には、こうした施設を設置運営する定めがなく、財団の新規事業として文部省の承認を得なければならなかった。幸い、文部省の懇切な指導を得、財団の目的を変更するこ

となく徳育教化施設の設置運営事業が新たに承認され、寄付者要望の青少年の家「キャンピング指月林」が実現する運びになった。同時にまたこれと並行する形で昭和14年以来、全く未着手の状態にあった学術研究事業が、当局のご指摘によって漸くクローズアップされるところとなり、さきに着手していた青少年の家の施設全域を覚悟会繊維染色研究所施設として併用することになった。但し当分の間は委託形式により研究を積み重ねその体験の中から弊財団に適合した独自の研究課題を探究しようと試みた。

当時の委託研究事業は、京都大学名誉教授 工学博士 櫻田一郎先生の主導のもと

京都工芸繊維大学名誉教授工学博士 相宅 省吾先生

京都大学名誉教授理学博士 加藤 勝先生

両氏の協力を得て、充実した研究を展開していた。委託研究者の数も次第に増加し、多い時で10名近くに達していた。然しながら10名ともなると当然のことながら1人当たりの委託研究費は少額化し、形は委託研究であっても、実態は奨励金に近いものとなり委託研究そのものの有り方が問われるようになっていた。

一方、委託研究事業は、このような問題をはらみながらも著しく進行し、昭和59年に至っては特許申請に及ぶ研究論文集が次々に発表されるようになり、弊財団が得意とする研究分野が確立され得る状況になってきた。弊財団としては、いよいよ弊財団直轄の繊維染色研究施設建造の機、熟せりと見て、学術委員会に委託研究のしぼり込みを要請し弊財団独自の研究課題の確立を目指したわけである。然しながら、このしぼり込みは、いずれの研究も甲、乙つけ難い状況にあって学術委員会における調整は難航を極めた。議論は二派に別れていた。研究目的を天然繊維、天然染料など人体にやさしい自然の素材に軸足を置くべきか、はたまた化学繊維、化学染料など合成素材に傾倒すべきかの論議であった。このような推移の中で櫻田一郎先生と相宅省吾先生に意見交換をお願いした次第である。

幸いにも「金がなくても、独自の研究は十分できる」との相宅先生のかねてからのお説にバックアップされて、覚悟会繊維染色研究所の設置問題は着実に具体化へと歩みを進めていった。学術委員会における論議も回を重ねる毎に、白熱化した。年の瀬も押しつまった昭和59年12月の委員会では、遂に論争は会議後も場所を変えて続行した。櫻田先生は、何故か研究所の設置そのものには消極的であった。推察するに先生は未だその機熟せずと状況判断されていたのであろうか。

これに対し相宅先生は、極めて積極的であった。積極的であるというよりも情熱的と申し上げた方が正しいかも知れない。「文部省の指導に従い財団独自の研究所を持つことが先決である。そのためには研究メンバーと研究報告がなければならない。先づは、学術委員の私、相宅と加藤勝先生（京都大学名誉教授、理学博士）が研究メンバーになって、現在フリーの立場にある仕事の出来る先生方に声をかけ、参加を求めれば研究所は容易に形を整えることができるのではないか」と極め

て前向きに、弊財団独自の計画に、ご賛同いただくことになった。相宅先生ご自身がときに研究所の礎として繊維染色の研究に身を投じてもよいとのご選択であったわけである。弊財団にとってはまことに有り難いお力添えであった。また、研究には「金は不要」とのかねてからの自説を切々と訴えていただいた。研究には途方もない巨額の資金が必要不可欠と一途に考えていた財団関係者一同、百万の味方を得た思いで相宅先生のお説を拝聴していたものである。

一方、櫻田先生は「研究メンバーがなくても研究所は持てる」とのご見解であったが、この見解は文部省や弊財団が目指す構想とは随分次元を異にするものであった。論議はいつしか、繊維の概念、「繊維とは何か」に及んでいった。

一般に、繊維について、明確な定義はなされていないので、繊維と云えば百人よれば百様に皆異った形のものを連想しているものである。通常「繊維は細長く植物の筋のようなもの」という程度の単純な認識が一般的であるのに対し、相宅先生の見解はまことに興味深いものであった。同席をした人々は皆、我を忘れて、お説を拝聴していた。私達は何気なく口にしてしている繊維という二文字に下記のような驚くべき意味合いが込められているとは思ひもよらないところであった。相宅先生によれば「繊維という言葉はまぎれもなく中国人が作ったものであるが、何気なく生まれた二文字ではない、思考に思考を重ね、ねりにねられた知恵の結晶なのである。繊維の織の字も維の文字も共に太さを表わす単位の一つであることを、この時教えられ一同声をなくす程の感激をおぼえたものである。

元来、太さの単位は「間・尺・寸（維）・分・厘・毛・糸・忽・微・織・紗・塵・埃」と呼称されているが、この単位の中に繊維の「織」と「維」の両文字を見ることができる。つまり「織」と「維」の間に介在する太さのものはすべて繊維ということができるという解説であった。

イ)「織」は遺伝子DNAの太さに近く、天然繊維や合成繊維を作り上げている高分子化合物の太さ（1寸の1千万分の1）に近いものを指している。それに対し

ロ)「維」は太い繊維、つまりロープの太さを表し「寸」がこれに相当する。

このように、我々の目では確認することのできない極細の世界（1寸の1千万分の1）からロープの太さに至るまで、この間に存在するものは、一定の条件を満たす限り、すべて繊維と称することができるという学説である。

このように考えてくると「我々が食するうどん」も繊維ということができるのではないかと非常に面白い問題提起とも思える自説を展開された。ときに相宅先生の話静静地に聞き入っておられた恩師櫻田先生は一言「君の考えは雑ばくである」と確かおっしゃったように記憶している。このような師弟ならばこそ発言できる自由闊達な面白いやりとりを時間の経つのも忘れて拝聴していたものである。日常、何気なく口にしてしている繊維という二文字に先人達の計り知れない英知がこめられていることに深い感銘を受けたのである。また筆者はこの時ほど相宅先生の研究にける情熱に感

動したことはない。教えられるところは誠に大きいものがあった。爾来、相宅先生の「うどん説」は私達の脳裏に深く刻みつけられるところとなった。このようにして研究所設立意見交換会は相宅先生のご見解を中心に「うどん説」から糸作りへと進展していったのである。

相宅先生はかつてタバコやお米を糸にされたことで有名である。新聞紙上で大きく報道されたことがある。米がテグスのような細い糸になったのである。しかし未だ充分に糸としての役割を果たすまでにはっていないが、そのままでも立派に保存食、非常食になる。「ラーメン、ソーメンと並ぶコーメンの出現か」と騒がれたことがあった。興味あふれる話である。相宅先生の手にかかれれば何物でも糸になる。肴でも糸にすることができるというのである。愛弟子に対しては常に辛らつな批評を口にされる恩師櫻田先生をして「相宅君は糸作りの名人、彼の右に出る者はない、人間国宝だ」と目を細めて賞賛せしめられるほどの、教え子思いであった。

かかる議論がいつ終わることもなく延々と続行したが、結局のところ、弊財団独自の研究テーマを確立することができなかった。止むなく櫻田先生に一任するという形でその場を収め問題を先送りせざるを得なかったのである。然しながら、会議の直後、櫻田先生は「これは、えらいことになった」とひとり言を云いながら、大変困惑したご様子をされていたのが筆者の頭の中に今も鮮明に残っているのである。実はそのことが後日現実のものになってしまった。事務局としては櫻田先生からの吉報を今か今かと一日千秋の思いで待ち続けたが、残念ながらいつまで経っても先生からは何のご指示もなかった。遂に2年が過ぎた。事務局としては事態收拾のため、新しい提案として委託研究と独自研究との並存を打ち出し、その準備を進めていた。その矢先、櫻田先生は不運にも体調を崩され、病状が悪化、遂に先生より念願の「研究のテーマ」のご指示を頂かぬまま、永久のお別れをすることになってしまったのである。返す返すも残念でならない。

然しながら、師なきあとは、師の愛弟子である相宅先生のご指導よろしきを得て、暫時委託研究と独自研究とを並存せしめた後、昭和61年度、未だ科学的に究明されていない「人体にやさしい草木染」の道を選択。総勢6名の先生が弊財団独自の研究として繊維と草木染の科学研究に着手、三年間に及ぶ西陣仮研究所での貴重な研究体験をふまえてようやく自前の研究所を衣笠山麓に設置、青少年の家と併用する形で繊維染色に関する科学研究を開始する運びになった。ときは平成2年の春である。

京都市の遷都1200年の行事に協賛する形で造成を進めていたミニ染料植物園も漸く植物園らしい姿を呈するようになり、染色研究に随分貢献するところとなった。特に、当時弊植物園のシンボリック的存在で、多くの染色研究家をして「日本一」の規模と賞賛せしめていた育成の難かしい「紫草」の果たした役割はまことに大きいものがあった。一方研究論文集「葆光」も13号を数え、時にこれが通商産業省のお目にとまり21世紀の繊維素材がどのように発展するかを調査するに当たり、弊財団研究所長の相宅先生に「単繊維と超次元について」の研究に対し見解をもとめられるなど、覚悟

会繊維染色研究所の存在はいよいよ確たるものになってきた。

また平成8年1月には、京都市より、かねて「青少年の家」として処理されていた、総面積3500坪に及ぶ施設全域が従来の青少年に対する淳風美俗の育成事業とは、また別に繊維染色に関する学術研究施設として極めて有効に活用され、すぐれた研究成果を収めているとご評価いただき、平成8年1月以降、当施設を京都市条例に適った学術研究所としてご承認いただくことになった。幸いかなである。

時代は21世紀、世の中は心の時代へと移行し始めた。かかるとき、弊財団設立後半世紀を経て漸く誕生した覚誉会繊維染色研究所の歩みを振り返り、更めて「人に優しい思いやりのある繊維と染料」の開発研究が大きな時代要請として台頭してきたことを深く認識すると共に、初代所長・相宅省吾先生が研究所の設立に当たってご指示された「草木染の研究開発の問題点」に思いを馳せ、弊財団が標榜する「繊維工業並びに染色工業に関する学術の進歩発展」に寄与する決意を新たにしているものである。

相宅所長ご提起の問題点を下記に書きとどめ参考に供することにした。

草木染の研究開発の問題点

1. 草木染は化学染料の発明（約150年前）以前世界各地で行われ見事な名品を今に残している。
2. 草木染の研究は技法のみ先行して総合的な、科学的な研究は殆ど行われていない。
3. 草木染は化学繊維の出現以前（約100年前）に消滅したため化学繊維（レーヨン、アセテート他の合成繊維）の草木染の文献が皆無に等しい。
4. 草木染は化学染料と異なり媒染剤によって発色するが媒染剤の科学的研究が少ない。
5. 我が国には以前産出なかった為、殆ど行われなかった天然繊維の羊毛や亜麻の草木染の研究開発。
6. 古代染織品の材料、技法の解明。

以 上

財団法人 覚誉会

事務局長 片 岡 健 夫

故 繊維染色研究所長 相宅省吾先生を追想し御遺徳を偲ぶ

林 屋 慶 三

財団法人・覚誉会・繊維・染色・研究所育成の恩師 相宅省吾先生が、平成15年1月25日にご逝去されました。

繊維・染色研究のすべてを統括して下さっていた相宅先生の突然の御死去は、先生を慕い集まり、ご教示を得た者にとって痛哭の念でございます。

先生は昭和16年には、京都大学工学部にて、岡田辰三・桜田一郎先生を恩師とされ、17年には海軍技術研究生として、実技を身につけ、戦後には京都工芸繊維大学での研究・教育に尽し、さらに定年後、財団法人覚誉会で岡田・桜田の両先生に再会されました。先生は両師と志を共にし、覚誉会に繊維染色研究所を創設されて、研究の進行に努力されました。

かくして、論文集葆光第1号に初講を寄せられています。繊維および繊維製品についての考察には、その第1篇：繊維の性質・第2篇：繊維の形（幾何学）をあげ、その1例として食物繊維と食用繊維が記され、細くて長く、しなやかなものはすべて、微粒とも繊維ともなると、分類表を提示し、実用繊維・分子繊維を一表に表示をしておられるなど、きわめて木目こまかい表示をしておられます。葆光13号に先生は繊維の数学——繊維の未来史について——と題し、科学とは、数学とはと論を進め、繊維に対して、美しい未来の構築を期待されております。

私は今、手元に25年前の先生が、当時の学生村岡氏と共著された、「新繊維原科学」及び、昨年御発行の井上氏と共著の、未来の科学を開く、「繊維の数学」という、2冊の本を頂いております。これらを読みつつ、繊維・染色の学と技を通して、御生涯を終えられました先生をご追想いたします。

また一方で、先生御自身の随想集「満82を迎えました」の近況報告、亦別に「白砂花野」と題して、御自身の履歴書を報告されております。これらの先生の詩心を皆様にお伝えし、御遺徳を偲ばせて頂きたいと思いますので、以下の参考文献欄に数冊の参考となる書を入れさせていただきます。

参考文献欄

1. 新繊維原料学・相宅 省吾 (株式会社相川書房)
村岡雍一郎
2. 繊維の数学・井上清博 (株式会社ユニップ：発行)
相宅省吾
3. 5月29日・満八十一才を迎えました。60年の研究生活・指月林 相宅省吾 (1997年ブライトン
ホテルで「相宅先生を囲む会」)
4. 白砂花野 相宅省吾 (編集：原幸代)
(印刷：井上印刷)

アントシアン色素による染色の研究（第5報）

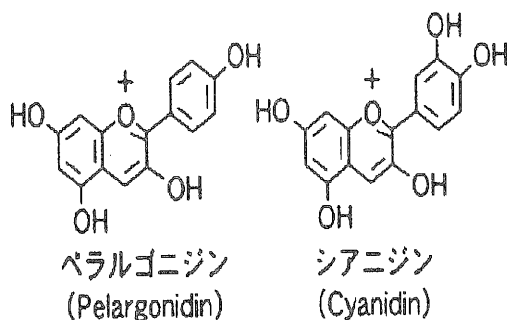
シアニジン、およびペラルゴニジンを主成分とする色素の染色堅牢度

麓 泉

1. 緒 言

前報¹⁾²⁾では、植物の各器官に含まれるアントシアン色素をマレイン酸水溶液を用いることによって効率よく抽出できる方法、および絹繊維がアントシアン特有の美しい蛍光を帯びた濃色に染色できる方法について報告した。

本報ではそれらの方法を用いる場合において、染材の採集がしやすく、抽出液の保存性にも優れているシアニジン色素染材の寒椿花卉、およびペラルゴニジン色素染材の赤アサガオ花卉から抽出する色素を用いる濃赤色染色物に注目し、染色堅牢度の増進方法に関する実験、検討を行った結果、一定の成果を得るに至ったので報告する。



2. 実 験

2-1. 染材と色素抽出

2-1-1. 寒椿色素

植物分類における寒椿としての定義は必ずしも明確ではなく、冬に開花するツバキ属の総称とも思える。関西でシシガシラと呼称される種類は多数の花弁を開出し、12月から翌年3月まで間断なく多数の赤い花をつける。シシガシラより茎が高く立ち、花が大きく弁数が少ないものをタチカンというが、これをサザンカと呼んでいる人が多い。(実際のサザンカは12月までに花期は終り、弁

数はさらに少ない)

シンガシラ、またはタチカンは冬期長期間にわたって多数の花をつぎつぎとつけるので花卉採集が容易であるし、新鮮な散花を集めてもよい。

採集した花卉の萼および葉を外し、半日以内にマレイン酸0.5%水溶液に漬け色素抽出をおこなった。浴比の目安は花卉が液面に出ない程度とし、3日間の抽出の後、花卉を取り去り、さらに新しい花卉の同量を漬け、3日間の抽出を行うことで濃赤色の抽出液を得た。

寒椿花卉の色素は、すでに前報³⁾にてカラムクロマトグラムによる分析をおこなっているが、今回、予備実験においてアントシアニジンの標品とともにペーパークロマトグラフによる同定、分光光度計による吸収波長の同定をおこない、その主要成分がシアニジンのアグリコンとするアントシアニンであることを確認した。

染色実験には2002年の冬期に名古屋市内で花卉を採集し、色素抽出した液を10ヶ月間冷蔵庫内で保存したものをを用いた。

2-1-2. 赤アサガオ色素

アサガオの赤花種を地植で多数株栽培し、夏期連日のように咲く多数の花を鑑賞した後、毎夕刻に花卉を採集してマレイン酸0.5%水溶液に順次漬け置き、3日間経過した花卉を順次取り出すなどして苺ジャムの色程度の色濃度になるまで抽出色素を含蓄したエキスを冷蔵庫内に保存した。

赤アサガオ花卉色素のアントシアニジンはペラルゴニジンが主成分であることが知られているが⁹⁾、今回使用した花卉の抽出色素についても、あらかじめペーパークロマトグラフ、および分光光度計による同定分析を標品と共に行った結果、その主要成分がペラルゴニジンを主要なアグリコンとするアントシアニンであることを確認している。

染色実験には2001年夏期に自家栽培した赤アサガオ花卉より抽出し、1年以上、冷蔵庫内で保存したエキスをを使用した。

2-2. 染色方法

2-2-1. 寒椿色素による染色

あらかじめ熱湯で5分間の処理をした着尺用絹布(一越)を用い、前項、2-1-1の色素抽出液との浴比を1:25として、0.5%溶液となる程度の量の食塩を添加し、冷浴にて2昼夜浸染し、水洗して自然乾燥した。

次ぎに染色堅牢度増進を目的とする金属塩による媒染処理を施し、水洗乾燥の後、さらに前記と同じ染色を行った。このように染色と染色の間に媒染する処理は中媒染とも言われているが、実験はこのような中媒染を一度行った場合、および二度繰り返した場合についておこなった。(注: 染

色前にあらかじめ媒染する処理を先媒染、染色後に媒染して仕上げる処理を後媒染という)

媒染に使用した金属塩の金属は、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄、マグネシウムであったが、予備実験をおこなった結果、周期律表にもとづく鉄属金属（鉄、コバルト、ニッケル、マンガン）の塩によるもの以外は目立った効果が見いだせなかったので、本報では、鉄属金属塩による場合についてのみ報告することとする。

使用濃度は次の通りである。

	水溶液濃度 (%)	pH
鉄媒染……鉄明礬	0.5	3
ニッケル媒染……硫酸ニッケル	0.15	7
コバルト媒染……硫酸コバルト	0.15	6
マンガン媒染……酢酸マンガン	0.15	7

染色布と媒染液の浴比は1:50で、冷溶液にて30分間の媒染処理後、水洗したものを一次媒染とし、その試料を色素抽出液で再染処理し、水洗したものを一次再染とした。さらに同様な媒染処理を再び施し、水洗したものを二次媒染、それをさらに再染し、水洗したものを二次再染と名付けた。

2-2-2. 赤アサガオ色素による染色

前項、2-1-2の抽出液を用いた。染色方法は、前項、2-2-1の寒椿色素の場合と同様であるが、媒染処理は行わない。

また、予備実験によれば、没食子酸を添加して染色すると染着量が増し、染色堅牢度も増進する傾向のあることがわかったので、抽出液に対して0.2%濃度となるように没食子酸を添加した染色実験をおこない、未添加染色の場合と比較した。

2-3. 染色物の評価方法

(1) 表面色の測定方法

染色された被染物の評価は、その表面色をミノルタ社製分光測色計CM-2600dで測色し、マンセル値によって表色した。測定は、目視に近い色が得られるという正反射光除去モード(SCE)で行った。測定面積は直径8mmで、測定回数2回の平均値をとった。マンセル表色に関する説明は、前報²⁾でおこなっているので省略する。

(2) 染色堅牢度の測定方法

① 耐光試験

アントシアニン色素染色物の弱点とされる耐光堅牢度を重視するため、試料を JIS ブルースケールとともに直射日光に曝露した後、露光前後の色差によって詳細に検討する方法をとった。また、通常用いられている赤系植物染料（紅花、スオウ）の染色物とともに一定期間露光した場合の色差値を比較評価する方法も行った。

色差は、CIELAB に基づく $L^*a^*b^*$ の値の差から求められる色差値 ΔE_{ab} であらわした。

因みに、 $L^*a^*b^*$ の L^* 値は表面色の明度数値を示し、 a^* 値の正值は赤色方向、負値は緑方向、 b^* 値の正值は黄色方向、負値は青色方向の数値を示しており、二つの色、 $L_1^*a_1^*b_1^*$ と、 $L_2^*a_2^*b_2^*$ の色差 ΔE_{ab} は次の式で示される。

$$\Delta E_{ab} = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2}$$

以下、簡略化のため ΔE_{ab} を、単に ΔE と記述する。この ΔE が大であるほど露光に伴う変退色が大きくなり堅牢度が低いことを示すことになる。

② 洗濯堅牢度試験

被染物を絹布に限定しているために、実情に合わせて中性洗剤を用いる洗濯試験とした。洗剤には高級アルコール系を主剤とする絹、羊毛洗濯用のモノゲンユニ（P & G 社製で、主要界面活性剤はアルキル硫酸エステル塩、および LAS から成る）を用いた。試験片は JISL0844 の B 法に準じ、 $4\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ を染色布から切り取り、JISL0801 で規定されている汚染用白布の絹、綿をそれぞれ $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の大きさに切り取って試験片上に並べ、汚染白布を内側に二つ折りにして縫いつける複合試験片とした。洗剤濃度はメーカーの指示では 1.5 g/l であるが、JISL0844 の C 法を参考にし、その 3 倍弱濃度の 4 g/l とした。pH は 6 であった。

試験は内径 25mm の共栓試験管中で複合試験片と洗剤液との浴比を 1 : 50、温度を $45^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ とし、10 分間処理して水洗した後、複合試験片を二本のガラス棒の間でしごいて絞り、縫い付けをほどこいて試料布と汚染布を別々に自然乾燥した。

堅牢度の判定には JISL0804 で規定された変退色用グレースケール、および L 0805 で規定された汚染用グレースケールを用いて堅牢度の等級を判定した。

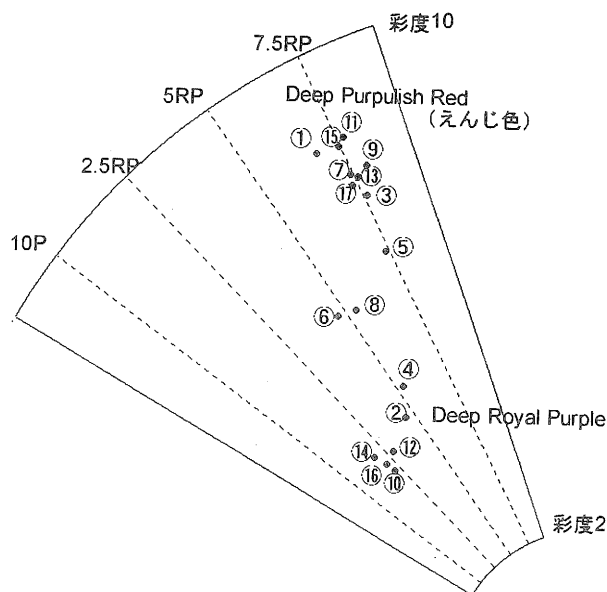


図1. マンセル色相／彩度図上の寒椿染色絹布の色

(Fe は鉄塩、Co はコバルト塩、Ni はニッケル塩、Mn はマンガン塩、による媒染をあらわすものとする)

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ① 寒椿染色布 | ⑥ Co 一次媒染 | ⑪ Ni 一次再染 | ⑯ Mn 二次媒染 |
| ② Fe 一次媒染 | ⑦ Co 一次再染 | ⑫ Ni 二次媒染 | ⑰ Mn 二次再染 |
| ③ Fe 一次再染 | ⑧ Co 二次媒染 | ⑬ Ni 二次再染 | |
| ④ Fe 二次媒染 | ⑨ Co 二次再染 | ⑭ Mn 一次媒染 | |
| ⑤ Fe 二次再染 | ⑩ Ni 一次媒染 | ⑮ Mn 一次再染 | |

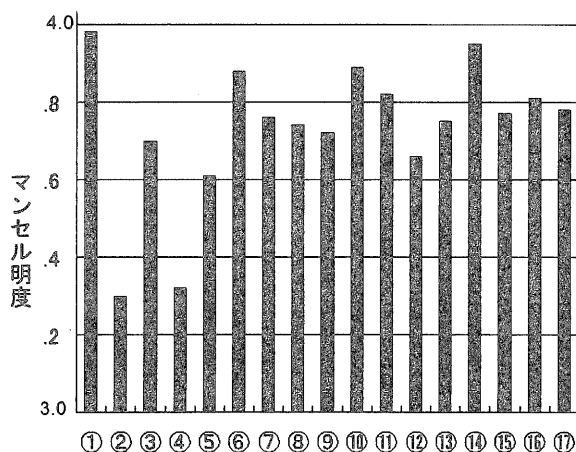


図2. 寒椿染色絹布のマンセル明度

3. 結果および考察

3-1. 寒椿色素による染色の色

前項2-2-1の染色方法により、被染布はマンセル記号で6.55RP 3.97/7.91（色相 明度/彩度）の華やかな濃いえんじ色に染まった。

次ぎに金属媒染と、媒染後の再染に基づく色の変化について検討した。

図1はマンセル色相環の一部を扇形に拡大した色相/彩度図で、各試料の点位置を丸囲いの番号で示している。

①は原染色布である。そのあとの偶数番号は、使用した各金属塩による一次ないし二次の媒染処理後の色であり、奇数番号はそれらの媒染後に一次、または二次の再染処理をした色である。

扇形の外周は色相を記号で表し、中心からの距離は彩度の大きさを表すが、この図では外周までの距離が彩度10、扇のかなめを区切る弧状の線を彩度2とした。

なお、明度については図1で表せないので図2に示した。

図1を見ると、おおまかに三つのグループに分けることができる。

一つはマンセル色相がおよそ7.5RPで、彩度の高い Deep Purplish Red（えんじ色）のグループ、あと二つは、それよりも色相が紫みにかたよった5RP～2.5RPにまたがるグループで、彩度の低い Deep Royal Purple グループと、彩度がそれらの中間に位置する中間グループ（⑥、⑧）にわけることができる。

えんじ色のグループには原染色布①がある。つまり、色相的に原染色布に属するグループであるが、このグループはすべて奇数番号のグループから成っていることがわかる。つまり、再染処理によって色相が戻ったということになる。そして、①よりも若干、右側に位置しているから、赤みが増していることもわかる。また、①よりも少し彩度が減少しているものが多いが、この中には二次再染した色のすべてが含まれている。これらの色を図2で見ると、①より明度が少し低いから、色調としては①より深味のある濃色へとシフトしたことになる。

一方、Deep Royal Purple のグループ、および中間グループは、すべて試料番号が偶数で、媒染後の色であるから、媒染によってP（Purple）の方向へ、つまり色が紫みに片寄ったことが示され、彩度の低下も過剰に大きい。しかし、中間グループは色相、彩度のシフトが Deep Purplish Red グループとの中間にあり、これらはコバルト媒染によるものである。また、図2において明度が著しく低下している②と④は鉄媒染によるものである。

以上のように、媒染によって紫みに変色するが、再染すると色相が戻り、再び媒染して二次再染を行えば、色調が原染色布より濃くなることもわかった。

3-2. 赤アサガオ色素による染色の色

前項、2-2-2の染色方法で得た染色布について検討すると、表面色は Strong Purplish Red (ローズレッド) で、マンセル表色では9.6RP 4.45/11となった。没食子酸を添加して染色したものは Vivid Purplish Red (コチニールレッド) で、マンセル表色では2.74RP 4.23/11.23となった。双方とも極めて美しい深味のある赤で、合成染料ではナフトール染料でないと得られないような深味のある赤色であるが、没食子酸を添加して染めた色は、彩度の増加と明度の減少による濃色化を伴っていることから染着量が増加したと推定される。

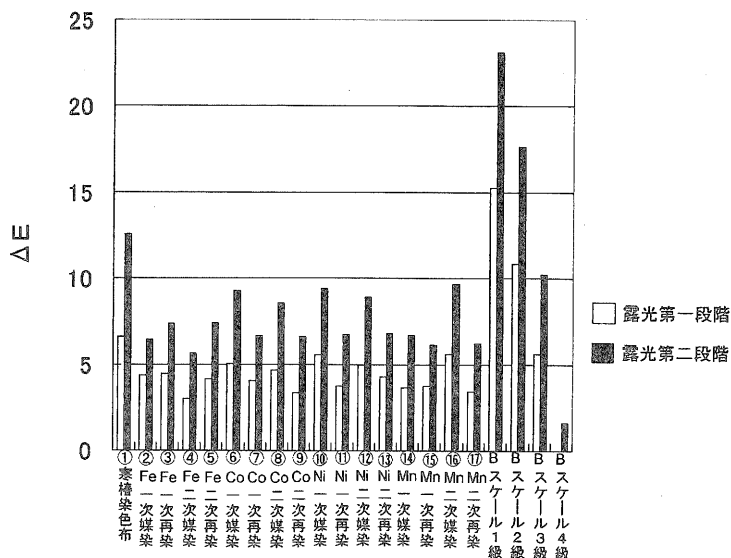


図3. 寒椿染色絹布の耐光堅牢試験における露光前後の色差
(Bスケールは、共に露光した JIS ブルースケールの場合)

3-3. 染色堅牢度試験の結果

(1) 寒椿色素の耐光堅牢度試験

JIS ブルースケールとともに日光に対する染色堅牢度試験を JISL0841にもとづく第一露光法で行った結果を図3に示した。図3にて、露光時間が第一段階における露光前後の色差 ΔE がほぼ5にとどまっているブルースケールは3級で、1級と2級は遙かにそれを超えている。したがって、第一段階において ΔE が5以内にとどまっている染色布は3級以上の堅牢度があると見なせるが、それらには、本実験におけるすべての媒染布、および再染布が含まれていることがわかる。しかし、露光の進んだ第二段階で ΔE が5以内にとどまるものは、4級ブルースケールのみであり、それと同程度の染色布は見あたらない。したがって、今回用いた鉄属金属塩による媒染布、および再染布の耐光堅牢度は、いずれも3級程度と判断されるが、コバルト塩、およびニッケル塩による一

次再染と二次再染、および、マンガン塩による二次再染などの再染染色物は、3級ブルースケールよりも ΔE が小さいので、これらは3級を越す堅牢度があると見てよい。

なお、ここでの露光の第一段階は、冬期晴天通算で6時間、第二段階は同15時間とした。

(2) 紅花、スオウ染色布に対する堅牢度比較試験

赤系色を染める植物染料のなかで、オレンジ色みの強い緋赤を染め出す茜は別として、一般によく使用されている紅花とスオウを用いて染めた絹布と、寒椿花弁色素染色絹布、および赤アサガオ色素染色絹布との堅牢度の比較検討を行った。

なお、紅花による染色では米沢市産の散花を被染布の5倍重量用い、黄色色素を一夜間水抽出で除去したのち炭酸カリ水溶液で紅色素を抽出し、クエン酸で中和して30分間室温で染色した。スオウによる染色では、市販の染材を被染布重量の半量用い、煮煎によって色素を抽出し、80℃、30分間染色の後、明礬水溶液によりアルミニウム媒染、および酢酸銅水溶液による銅媒染をおこなった。

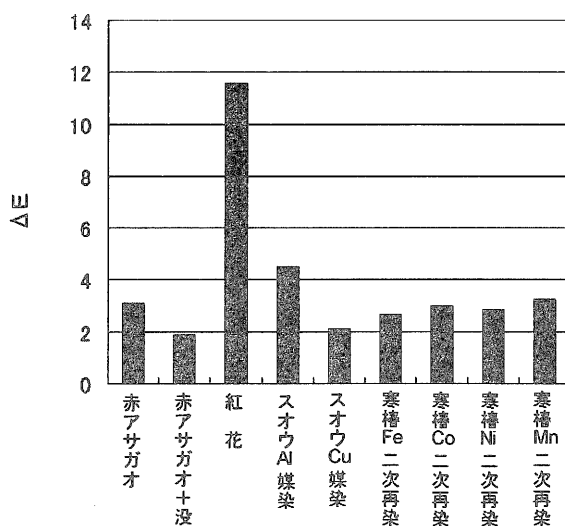


図4. 紅花、およびスオウで染めた染色布と比較した耐光性
(+没は没食子酸添加、Alは明礬、Cuは酢酸銅を示す)

① 耐光性比較試験結果

冬期晴天通算6時間の日光露光試験を行った結果を図4に示す。この露光時間は、前項の図3における露光第一段階にほぼ相当する。

図4によると、赤アサガオ色素染色絹布の耐光性は、前項の寒椿色素染色で鉄属金属塩の中媒染を2回施した染色絹布とほぼ同程度であるから3級程度と推定される。没食子酸を添加して染めた

場合は、露光前後の色差 ΔE が2以下と最も小さく、添加による耐光堅牢性の向上が見られ、スオウ色素の銅媒染による染色絹布と同程度の耐光堅牢性があることもわかる。

これらの赤アサガオ色素染色絹布、および寒椿色素の鉄属金属塩媒染による染色絹布は、紅花による染色絹布と比較して格段に ΔE が低く、堅牢性がよいことがわかる。スオウ色素のアルミニウム塩媒染による染色絹布と比べても耐光堅牢性が劣らないことがわかる。

なお、紅花染色布については、今回の露光実験において3時間露光した時点ですでに他の染色物に先駆けて退色が認められており、図4で示された紅花染色布の ΔE を図3の露光第一段階に当てはめれば、堅牢度は1級と2級の中間程度と推定される。

② 洗濯堅牢度比較試験結果

表1に判定結果を示す。

なお、今回使用した洗剤（モノゲンユニ）の洗剤メーカーが推奨する洗濯条件は、洗剤濃度1.5 g/ℓ、温度30℃、時間2～5分であるのにもかかわらず、本報で行った方法はJISで定めた条件を勘案したために、濃度4 g/ℓ、温度45℃、時間10分と、かなり厳しい条件になっていることを念頭に置いて結果を吟味する必要がある。

表1 洗濯堅牢度試験結果

	変退色	汚染（絹）	汚染（綿）
紅花染色布	2－3級	2級	2級
スオウ アルミ媒染染色布	4級	4級	4級
スオウ 銅媒染染色布	4級	3級	3級
寒椿色素染色布	3級（B）	3級	3－4級
同、鉄媒染二次染色布	3－4級（B）	3級	4級
同、コバルト媒染二次再染布	3－4級（B）	3級	3－4級
同、ニッケル媒染二次再染布	3－4級（B）	3級	3－4級
同、マンガン媒染二次再染布	3－4級（B）	3級	4級
赤アサガオ色素染色布	2級（B）	3級	3－4級
同、没食子酸添加染色布	3－4級	2－3級	3－4級

注：変退色の（B）は青みに変色

表1を見ると、寒椿色素染色布の各媒染二次再染布は、未媒染の原染色布に比べて変退色堅牢度がやや良い程度となっているが、紅花染色布と比べれば変退色、汚染共に遜色はなく、スオウ染色

布よりは若干劣る程度となっているので、寒椿色素絹染色布の洗濯堅牢度は紅花とスオウの中間程度とみなしてよいと思われる。しかし、変退色において青みに変色しているのが弱点である。

赤アサガオ色素染色布の場合は、紅花染色布と比べると、変退色堅牢度はやや劣るが汚染堅牢度はやや優れており、没食子酸を添加して染めれば変退色堅牢度が未添加の2級から3-4級へとかなり向上していて、紅花染色布の堅牢度を凌駕している。

③ ペラルゴニジン色素の没食子酸添加効果について

赤アサガオ色素に没食子酸を添加して染めれば、すでに述べたように色調が濃色化へと移行し、対日光堅牢度もよくなり、洗濯堅牢度においても変退色がかなり改善されるので、結論的には紅花染色よりも優れた色調と堅牢度を備えた染色物になるという評価に達した。

没食子酸の添加染色が濃色化と耐光堅牢度の増大に効果をおよぼす原因については、添加しても液のスペクトル吸収波長に変化がない上、添加濃度が0.2%を超えると染色色の色調は却って淡色化し色素染着量が逆に遞減することもわかっている。また、予備実験によると、シアニジン色素の場合ではこのような変化が皆無であった。

このような両者の差異を、ペラルゴニジンとシアニジンの化学構造の違いとしてみた場合、B環の水酸基の数が前者は1個、後者は2個である。その違いが両色素と没食子酸との間の分子間相互作用の強さに関連し、ペラルゴニジン色素に対する場合は相互作用が大きく、したがって分子集合力を増し、色調の濃色化と耐光堅牢度の増大を演出する原因になっていることが示唆される。

分子間相互作用によって色素分子が繊維上に集合した場合、耐光堅牢度を増加に導くことは、Giles らによって早くから知られていることである⁹⁾。

なお、色素が溶液中で被染物以外の他の物質分子との間に強い相互作用を受けると、被染物への染着が競合によって抑制され、その物質が緩染剤あるいは防染剤となることは一般によく知られているので、すでに述べたように、没食子酸の添加量が多すぎると染着量が却って減少するという現象も、色素分子間との過剰な相互作用が染着作用と競合したためであると解釈することができる。

4. 総 括

マレイン酸水溶液を用いた室温長時間の浸漬法で寒椿花卉からシアニジン色素を、赤アサガオ花卉からペラルゴニジン色素を効率よく抽出し、抽出液に絹布を室温で長時間浸漬することで、それぞれ、えんじ色、およびローズレッドの美しい濃色に絹布を染めた。

寒椿色素染色ではさらに鉄属金属塩による媒染と再染を行うことで濃色化することができ、耐光堅牢度は3級以上を得ることができた。

赤アサガオ色素は没食子酸を添加染色することによって、コチニールレッドにまで染着濃度をあ

げることができ、耐光堅牢度は3級もしくはそれ以上となって、紅花色素による染色布の耐光堅牢度を越えた。このように、ペラルゴニジン色素に没食子酸を添加して染めた場合の染着濃度の増加と耐光堅牢度の増大を伴う効果は、分子間相互作用の増進により色素分子の集合を助長したためであると推定した。

洗濯堅牢度については寒椿、赤アサガオ、何れの色素も紅花染色布と同程度か、それ以上であった。

これらの結果から考えて、本報における鉄属金属塩で処理後再染した寒椿色素染色物、および没食子酸を適量添加して染色した赤アサガオ色素染色物は、従来の草木染め染料に伍して、充分実用に耐え得るものであると判断した。

5. 謝 辞

本報の研究を遂行するにあたり、財団法人 覚誉会のかたがたに絶大なご援助をいただきましたことについて深く御礼申し上げます。また、故相宅省吾先生には、繊維染色研究所開設以来、暖かいご指導とご鞭撻を賜りました。心からの感謝と弔意を捧げる次第です。

文 献

- 1) 麓 泉 ; 葆光12号, p. 29 (2001)
- 2) 麓 泉 ; 葆光13号, p. 23 (2002)
- 3) 麓 泉 ; 葆光 6 号, p. 67 (1994)
- 4) M. Shibata, K. Yoshitama; *Botanical Mag. Tokyo*, 82, 278 (1969), N. Ishikura; *Kumamoto J. Sci.*, 15, No2, 29 (1981)
- 5) C. H. Giles ら ; *J. Soc. Dyers Col.*, 71, 218 (1955)

インド藍とイサチンを原料とするインジルビンの合成（その2）*

— インジゴの過還元と生成インジルビンの確認について —

曾 根 健 夫

1. はじめに

インジルビンの染色学的特性やその有効利用などについては前報^①に発表した。またインド藍とイサチンを原料として、安易にインジルビンと思われる物質が合成できることを見出し、その実験結果についても先に発表している^②。しかし、これらの実験においてインド藍の過還元を用いていたハイドロサルファイト（以下ハイドロ）は以前から研究室に備えられていた試薬であって、特に純度を確認して用いていなかった。ところが、そのハイドロ残量が僅少となり、新規に購入したハイドロを用いたところ、前報^③に発表した反応条件では当然のことなのであるが、良好な結果を得ることができなかった。

インジゴの過還元を主とする本合成反応に関する先行文献は見当たらず、前回発表した実験結果と同様、染色におけるインジゴの還元操作の拡張の感覚で、新しいハイドロを用いての望ましい実験条件を求めるため、数多くの実験を繰り返した。それらの実験の結果、アルカリ濃度、反応温度、反応時間は前回の実験の場合と大きい相違は無かったが、最も大きく関連するのはハイドロ濃度であることがわかった。

本合成反応はインジゴ（インド藍）のハイドロによる過還元により生じるインドキシルと添加されたイサチンとの反応によるインジルビンの生成のみでなく、生成したインジルビンのアルカリ性ハイドロ液による分解を含む種々の副反応が混在していることが関連文献から明らかであった^④。このことから添加されるハイドロ量に上限と下限のあることが察せられ、効率良くインジルビンを得るには、ハイドロの純度を把握し、その値を基準とした反応条件を設定することが必要であることがわかった。

次に今まで進めてきたインジルビンの合成で、得られた色素物質を一応インジルビンであろうと決めた大きな根拠は、その物質が文献^{⑤⑥}通りの色相であること、およびその色素を用いて染色した絹の色相が、別の方法^⑦で合成された純粋インジルビンと思われる針状結晶を用いて染色された同じ絹の色相と良く似ていることなどであった。しかし、これらのことだけで、その物質がインジ

* 天然（主として植物性）赤色色素の抽出・分離とその有効利用に関する研究（その6）

ルビンであると結論するには不十分であることは言うまでもないことである。幸いなことに今般、当繊維染色研究所に高速液体クロマトグラフ（HPLC）が導入されたことで、上記合成法によるインジルビンと思われる物質（本合成法インジルビン）と純粋インジルビンと思われる物質のクロマトグラムを比較することができ、前者が実質的には純粋インジルビンと同じ物質であるものと判定することができた。なお、その他多くの疑問点も本機器により明らかにすることができた。

2. 実 験

2. 1 原料および試薬並びに実験材料

合成反応に使用する試薬並びに実験用材料は前報⁹⁾に記した通りである。沈殿溶解用酢酸は試薬特級であった。

2. 2 ハイドロの純度測定

2. 2. 1 0.1N沃素溶液の調製およびハイドロの純度測定

沃素13.5 gを、沃化カリ36 gを水100mlに溶解した液に投入、よく攪拌して溶解させる。次いで塩酸1 mlに水を加えて18mlに希釈した溶液の3滴を沃素溶液に加え、1 lのメスフラスコに移し、水を加えて1 lに希釈する。

沃素溶液の濃度決定は諸般の都合上市販の0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液（f. 1.001）を用いて行った。

ハイドロの純度測定の具体的実験方法は文献⁹⁾記載の通りに行った。

2. 3 HPLCによる測定用サンプルの製造

合成反応溶液からの抽出・分離法は前報¹⁰⁾に記した。沈殿は濾紙を用いて吸引濾別し、混合している無機塩類を熱水により洗浄除去し、乾燥後、酢酸またはエタノールによりインジルビンと思われる色素を抽出し、溶液からの場合と同様ペーパークロマトグラフィー法により分離採取した。

2. 4 HPLCによる分析

2. 4. 1 HPLCによる測定条件

- (1) 使用機器：(株)日立製作所製 高速液体クロマトグラフ L-7000 シリーズ
ポンプ；L-7100形、デガッサー；L-7610形、カラムオーブン；L-7300形
オートサンプラー；L-7200形、コンピューター；専用ノート形P C
- (2) カ ラ ム；日立 GH-C18 (4.6mm I.Dx150mm)
- (3) 移 動 相；アセトニトリル：水=55：45、流量 1.0ml/min

- (4) 検出波長；280nm、580nm
- (5) サンプル流入量；5.0ul
- (6) 移動相及びサンプル溶解用液

アセトニトリル、メタノールおよび蒸留水は HPLC 用であった。

3. 結果と考察

3. 1 ハイドロの保存環境と分解性

ハイドロの構造不安定性は周知の事実である。筆者の測定した数少ない実験室環境変化のもとで、ハイドロの分解の実態を大まかであるが知ることができた。

- (1). 広口褐色大瓶（500 g 入り）新品、冬季10回使用 4 ヶ月後の純度84.88%。
- (2). 上記ハイドロを小瓶（25 g 入用）に移し替えて、14回使用後の純度79.52%。
- (3). (2)と同時期に同じ大きさの小瓶に移し替え、12回実験に使用し、その後20日間保存した試料の純度は50.36%。
- (4). 褐色500 g 用大瓶入り 4 ～ 5 年以前の開封使用残の純度は37.35%であった。なおこの試料を約 7 ヶ月間数10回使用した後の純度は33.02%で、純度低下は比較的少なかった。

以上の単純な実験結果から、ハイドロの分解が空中の湿度、酸素の影響を強く受けることは周知ではあるが、特に小さい容器の場合に分解が顕著で、大きい瓶ではハイドロの上層部で分解がある程度保留されるためなのか、下層部の分解が防止されているように思われた。

80%以上の高純度から30数%の低純度への分解は比較的早く進むように思われ、低純度のものの分解は遅いように思われるが、使用期間が初秋から冬期の乾燥期であったことも関連したとも考えられる。これらのことを考慮のうえ、適切に取り扱うことが必要と思われる。

3. 2 ハイドロの純度とインド藍の過還元の関係

上記はじめの項で述べたように、本合成反応においてインジルピンの収率に特に大きく微妙に関連するのはハイドロ濃度であり、十分なアルカリ濃度（pH11以上）があれば反応温度、反応時間はそれ程大きく関わらないことがわかっている。

数少ない実験結果であるが、具体的実験例として、市販インド藍0.50 g、分散用エタノール0.70 ml、水酸化ナトリウム5.0%水溶液5.6～5.8ml、水3.2mlの混合液に純度の判明したハイドロの適正量を添加して過還元を行い、所定の時間後イサチン0.25 gをエタノール7.0mlに加温下溶解した液を添加した場合の、ハイドロ純度と添加する適正ハイドロ量の関係を図1に示す。図が示すように両者は右下がりの直線関係にあるように思われる。従ってハイドロ純度を前もって測定しておけば、添加する適正ハイドロ量が推察され、良好な結果を得ることができることがわかった。

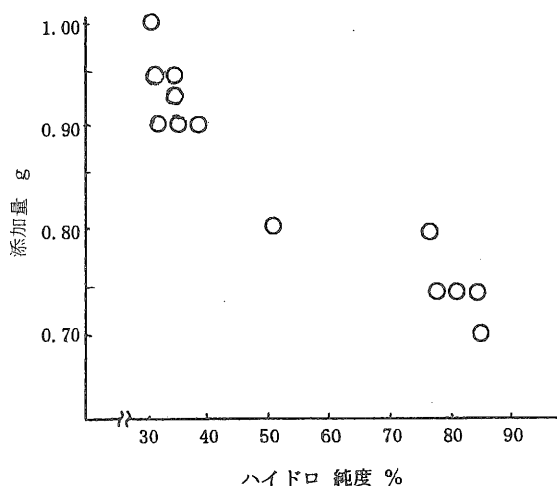


図1. 良好な、赤色色素生成を示す場合の添加ハイドロの純度とその添加量との関係

3. 3 HPLC による本合成インジルビンの分析

3. 3. 1 ペーパークロマトグラフィー法で分離・採取された本合成法インジルビンの分析

本合成反応溶液部からマスペーパークロマトグラフィー法で分離・採取された赤紫色色素を検出波長280nmで分析してみたが、検出された多数の物質のピークが保持時間約5分以内に密集していることが分かった。結果を図2に示す。そこで保持時間5.52分に大きく突出する物質の存在がクロマトグラム上にみられた。また別の測定で、図3に示すように純粋インジルビンの保持時間が

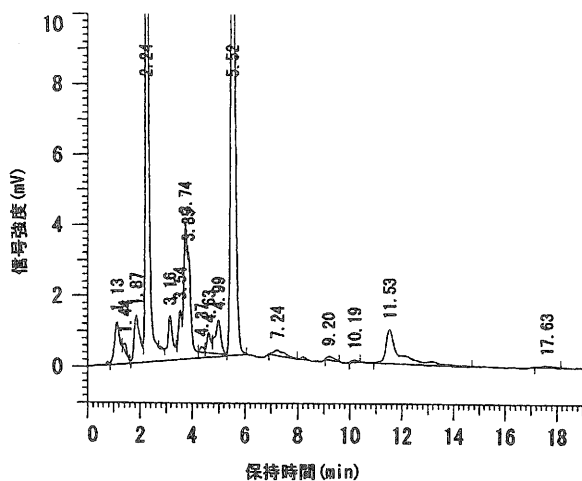


図2. 280nmで検出された合成反応溶液中の赤紫色系色素のクロマトグラム

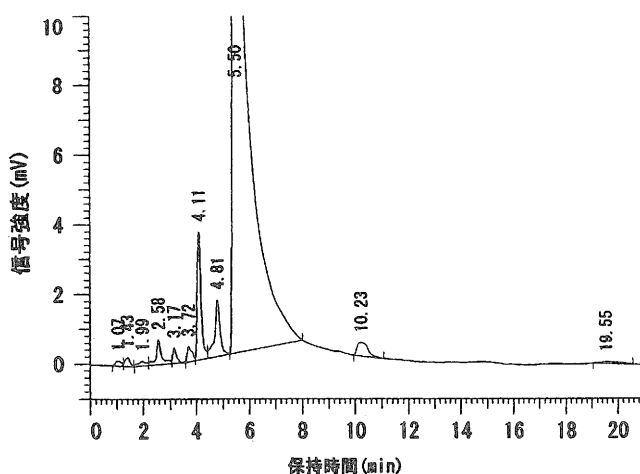


図3. 280nm で検出された純粋インジルビンのクロマトグラム

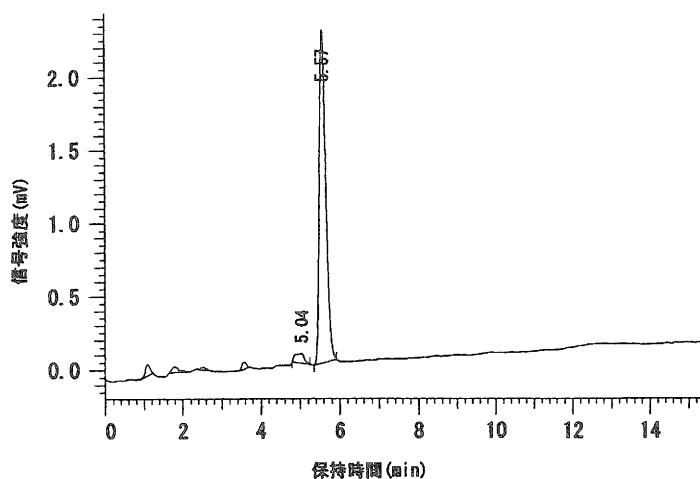


図4. 580nm で検出された本合成インジルビンのクロマトグラム

5.50分であることが判明したことから、この赤紫色色素サンプル中にインジルビンが存在することがほぼ明らかになった。しかしそれらがピークの密集域にあって明確な判別がしにくいいため、赤色系色素の検出に主眼をおいて、検出波長を580nmに変更した。580nmで上記サンプルを分析した場合のクロマトグラムを図4に示す。この図から保持時間5.57分に突出したクロマトグラムが見られた。次いで、この波長で純粋と思われるインジルビンについてもクロマトグラムを求めた。結果を図5に示す。この図から純粋インジルビンのピークが保持時間5.58分で示されていることが分かる。これらのことから、本合成反応により得られた赤紫色色素の殆どがインジルビンであることが

確認されたものと思われた。

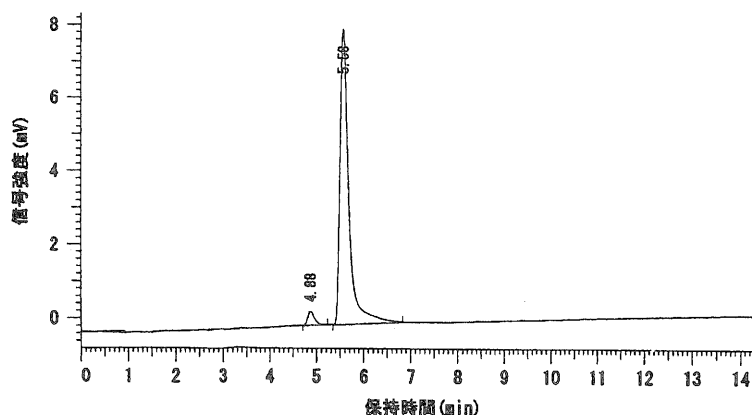


図5. 580nm で検出された純粋インジルビンのクロマトグラム

3. 3. 2 純粋インジルビンと本研究法インジルビン混合溶液のクロマトグラム

純粋インジルビンおよび本研究法によるインジルビンの保持時間が図4と図5に示されているように、殆ど5.57と5.58分であり、殆ど同一と考えられるが、念のため分析試料同定の定法であるが、両者混合物溶液のクロマトグラムを検討した。結果を図6に示す。両者のピークは100%完全に一致しており、同じ物質と見なすことができた。

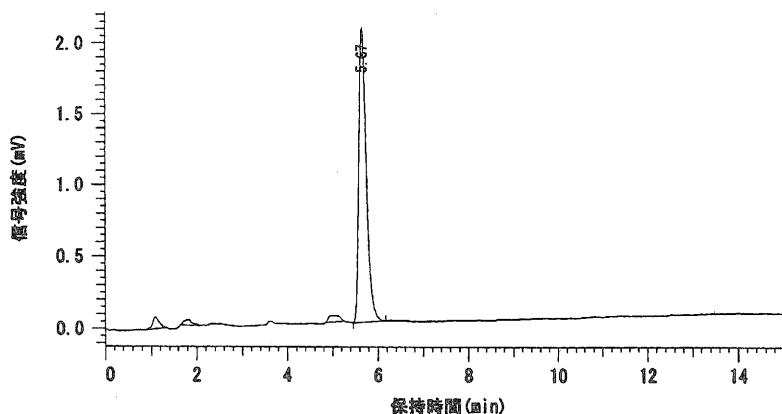


図6. 純粋インジルビンと本合成インジルビン混合物のクロマトグラム

3. 3. 3 本合成反応沈殿物のエタノールまたは酢酸抽出物の分析

本合成反応が水、エタノール混合液の液相反応であることから、生成インジルビンは、その性質

上大部分が沈殿しているものと思われる。実験の項で説明された方法により得られた沈殿は、エタノールに幾らか溶解して、その溶液は赤紫色を呈している。この実験結果から溶液中にあるインジルビンの存在を調査した。その溶液の HPLC 分析のクロマトグラムを図 7 に示す。この図では保持時間 5.63 分に独立して突出したインジルビンと思われる物質の存在が示された。図 6 の純粋インジルビンの保持時間 5.67 分であることから、それにほぼ等しく、エタノールにより沈殿から抽出された物質がインジルビンであるものと決めることができた。

また文献¹¹⁾でインジルビンの溶剤とされている酢酸により抽出した物質についても検討した。この分析の場合は、今まで用いていた移動相と異なった割合に配合された移動相を用いて分析を行ったもので、そのクロマトグラムを図 8 に示す。この図から保持時間 6.66 分に独立して突出したピーク見られ、それは図 9 に示す同じ配合割合の移動相を用いて測定された純粋インジルビンの保持時

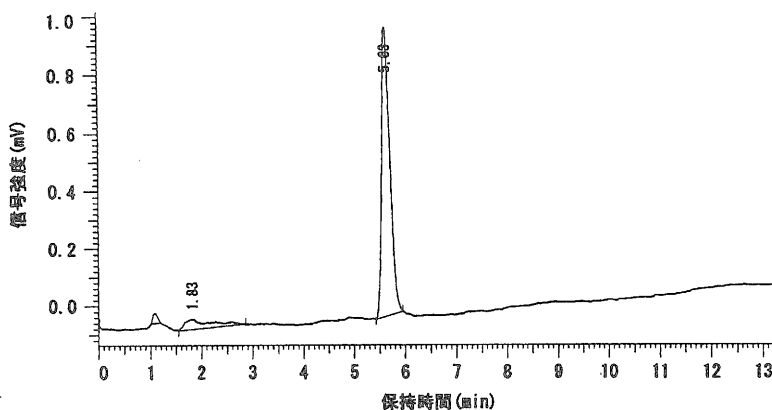


図 7. 本合成反応沈殿物からエタノールで抽出された溶質のクロマトグラム

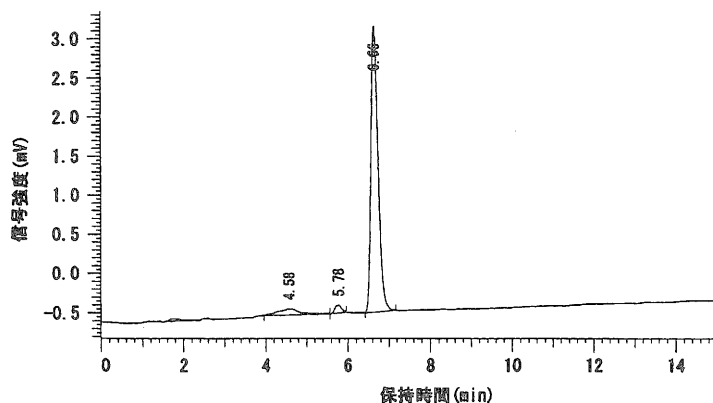


図 8. 本合成反応沈殿物から酢酸で抽出された溶質のクロマトグラム

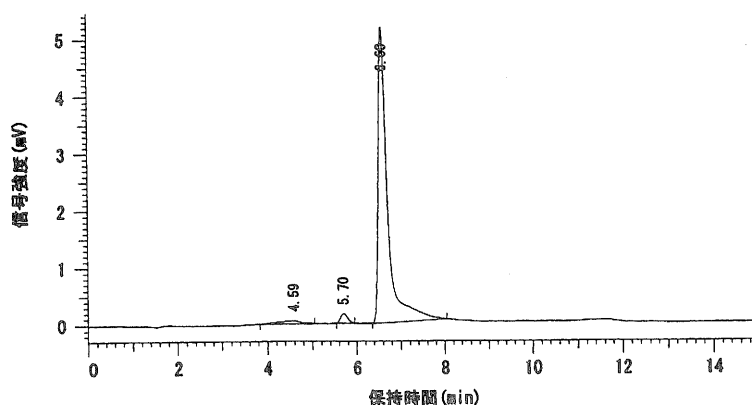


図9. 図8の測定の場合と同じ移動相を用いて測定した純粹インジルビンのクロマトグラム

間6.60分にほぼ等しく、そのことから本合成反応において、生成した沈殿中のエタノールまたは酢酸に溶解する赤紫色色素は、殆どがインジルビンであることが判明した。

4. ま と め

- 1) インジルビンの本合成法において、過還元におけるハイドロ濃度は適正值が要求され、使用前にその純度を把握しておくことが必要である。
- 2) ハイドロは使用環境の影響を受けやすいが、高純度であるほど使用に伴って、短期間に純度低下が大きい、30%台位に低くなるとやや長期間でも低下は少ない。
- 3) 本合成反応における溶液部および沈殿部から溶剤で抽出され、ペーパークロマトグラフィー法で分離された赤紫色色素は、HPLC分析の結果では、ほとんどがインジルビンであることが判明した。

謝 辞

本研究を含めインジルビンに関する研究を行うにあたり、長年にわたってご懇切なご指導とご鞭撻賜りました前研究所長故相宅省吾先生に厚く感謝申し上げます。また本研究を行うにあたり多大のご高配を賜りました財団および同財団賞誉会の各位に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 曾根健夫 ; 「葆光」、9号、p. 11 (1997)
- 2) 曾根健夫 ; 「葆光」、13号、p. 31 (2002)
- 3) 曾根健夫 ; 「葆光」、13号、p. 31 (2002)

- 4) 牧 銳夫 ; 「最新化学工業大系」 6 卷、誠文堂新光社、p. 324 (1937)
 - 5) 大木道則 ; 「化学辞典」、東京化学同人、p. 134 (1996)
 - 6) NORBERT ADOLPH RANGE ; 「HANDBOOK OF CHEMISTRY」, HANDBOOK PUBLISHERS, INC. SANDUSKY, OHIO, p. 402 (1939)
 - 7) 牛田 智、谷上由香、太田真祈、原島由紀 ; 第37回染色化学討論会講演要旨集 p. 1 (1997)
 - 8) 曾根健夫 ; 「葆光」、13号、p. 32 (2002)
 - 9) 中垣正幸 ; 「被服整理実験書」、光生館、p. 85 (1970)
 - 10) 曾根健夫 ; 「葆光」、9 号、p. 11 (1997)
 - 11) 大木道則 ; 「化学辞典」、東京化学同人、p. 134 (1996)
- NORBERT ADOLPH RANGE ; 「HANDBOOK OF CHEMISTRY」, HANDBOOK PUBLISHERS, INC. SANDUSKY, OHIO, p. 402 (1939)
- Ma Mingzhu, Yao Bangyuan ; *Journal of Traditional Chinese Medicine* 3. 245 (1983)

絹繊維に関する研究（その5）

高 橋 重 三

1. はじめに

絹繊維産業の構造改革は、種々試みられているが、農工商の広い分野にわたるため、複雑で、繭生産農家から呉服販売までの、その間のせめぎあいには厳しいものがあり、急速には進展していないように思われる。繭の価格も品質評価システムが取り入れられ、上繭は手取り2000円/kgとなり、徐々に改善されている。又日本で織られた白生地や染色物帯などに「日本の絹」マークを付け、消費者に国産絹をアピールするなど、改革されつつある。

絹繊維産業は、繭生産農家、製糸工場を始めとして、京都西陣においても、人間国宝、伝統工芸士など高度の芸術、技術を持っている人のほか、数多くの無名の技術者に支えられており、これらの後継者の問題が極めて重大となっている。そこで繭生産農家から、絹製品利用者まで含めた広範囲を、セーフティーネットで覆い小規模でもよいから、安定した産業とすることが重要と思う。これまでのように弱い所にしわ寄せをしていたら、いつか自滅するおそれがあると思う。改革を言うは易く行なうは難し。

本研究は、一貫した計画のもとに独自のブランド商品の開発を目的とし、桑樹の栽培から、蚕の飼育、製糸、織物への準備へと進んできた。本報では特に新らたに試みた「撚り掛け生糸」について経過報告する。

2. 蚕の飼育

春蚕秋蚕ともに日9・0×中9・0（ありあけ）と日1・2×中1・3（しんあけぼの）の蚕種を各2蛾づつ、独立行政法人農業生物資源研究所から分譲して貰った。春蚕は5月21・22日に掃立て収繭量は日9は183粒、日1・2は340粒であった。秋蚕は9月20・21日に掃立て、収繭量は日9 914粒、日1・2は1280粒であった。春蚕は3令時に蚕室に移した後多数死亡した。原因は2月に殺虫剤を散布したので、その化学薬品が残留していたものと考えられる。また秋蚕も4・5令時に若干死亡した。春蚕以後対策を種々試みたが、なお化学薬品が残留していたものと考えられる。

3. 繭の性質

1粒繰りにより、繭糸長と正量織度を求めた。結果を表1に示した。

春繭は試練に耐えて生き残った蚕が作ったものであるが、その性質は特に変わっていないようである。織度において若干差が見られるが、特記する程ではないと思う。

表1 平成14年産繭の性質

	本 研 究			文 献 値 ¹⁾		
		繭糸長 (m)	織度 (d)	繭糸長 (m)	織度 (d)	備考
日9・0×中9・0 (ありあけ)	14. 春	1200	4.04	961	4.28	H 2. 春
	14. 秋	1025	4.10			
日1・2×中1・3 (しんあけぼの)	14. 春	1890	2.16	1792	2.16	H 2. 春
	14. 秋	1607	2.47	1536	2.02	H 2. 秋

4. 製 糸

繭は生繭繰糸用に一部保存し（5℃）、その他は電気定温乾燥器を用い、60℃48時間乾燥し貯蔵した。乾繭を原料とし、0.5%浸透剤を含む水溶液中85～95℃で5分間煮繭した。同じ組成の水溶液を繰糸湯とし、50℃恒温水槽中で繰糸した。繰糸速度約95m/min、ケンネル式撚り掛けを行い、繰糸枠に巻取った。水洗後糸は乾燥室（55～60℃温風、延べ約6m）を通過しながら、約25m/minで大枠に巻取った。又径25mmのボビンに巻取った。親水性繊維の乾燥工程は、糸質に大きく影響するので、なるべくテンションの掛らないように留意した。

5. 撚り掛け生糸の試作

繭糸は1000m前後の繊維長であるから、撚りを掛けなくとも利用できる特長ある繊維とされてきたので、これまでは「無撚りの生糸」が殆どであったと思う。

撚りと繊維集合体の性質との関係は、例えば瀬戸大橋の主ケーブルの構造、またケーブルカー、ロープウエーなどのワイヤロープの構造と併せ考え極めて重要である。一般的には、平行させた繊維をある角度にねじることにより、繊維間のからみ合いを強め、糸の強度、伸縮性および弾性を与える効果がある。さらに糸に丸みを与えると、太さの均一化などの構造の変化と共に触感、光の反射（光沢）、染色物の色調などに関係するものと考えられる。

5-1. 試料の作製

試作繰糸機を用い生糸を作製した。原料繭は主として日9の太糸系を用いた。27d生糸を目標として、6粒又は7粒付けにより繰糸した。撚り掛け方法の概略を図1に示した。

回転主軸に繰糸枠を固定し、1120 r/m（回転数/分）で回転した。㊸㊹間の距離と巻取速度を

変えることにより撚り数に変化するので、種々組合せを検討した結果、④⑤間60cm、巻取り速度10 m/min で、撚り数は100T/m（1 m当りの撚り数）前後である。撚り掛け生糸の撚り数の測定は難かしく、3 本片撚り、2 本諸撚りの測定結果から推定した。

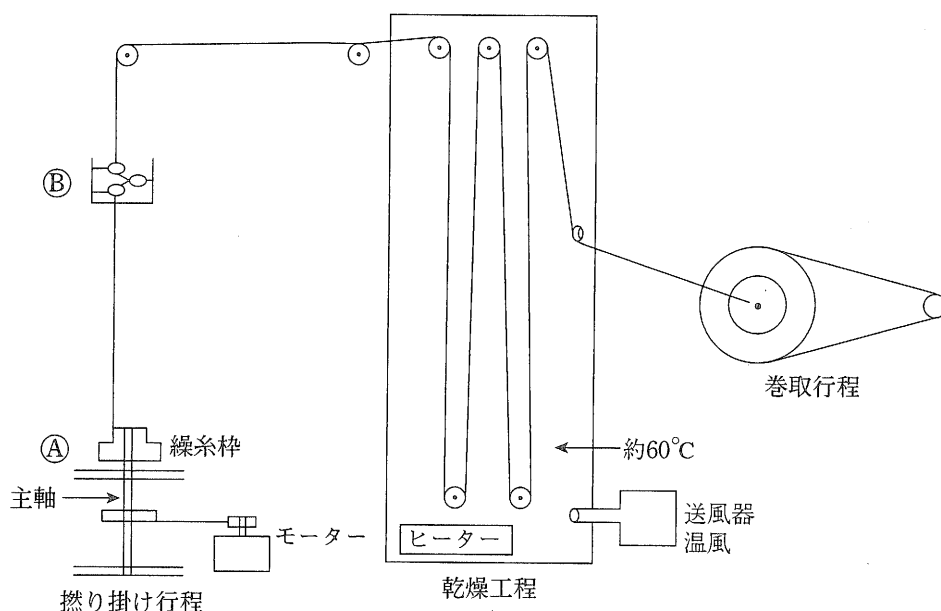


図 1. 撚り掛け生糸の試作工程図

5-2. 撚り掛け生糸の性質

大阪樟蔭女子大学前川教授の研究室で検討中

6. 織物への準備

先練り、後練り織物何れにしても、先づ生糸の撚糸が必要である。撚り数、本数などは織物の種類によって異なる。無撚り生糸および撚り掛け生糸を素材として撚糸を作製した。生糸3本を引揃えボビンに巻き取り、図1の回転主軸に取付け、④⑤間60cm、主軸回転数1120 r/m、巻取速度10 m/min でボビンに巻取った。ただし乾燥は行なわない。このようにして作った3本片撚り糸を、さらに2本引揃えボビンに巻取り、前回とは反対方向の撚りを掛け、2本諸撚り糸を作製した。撚り数は表2のようである。

表 2 試作撚糸の撚り数

	撚り数 (T/m)	
	3 本片撚り (下撚)	2 本諸撚り (上撚)
無撚り生糸	111	100
撚り掛け生糸	80	117

7. 製 織

上記撚糸を用い、当所において久田知世子研究員によって試作中である。

8. む す び

桑樹の栽培、蚕の飼育、製糸に関しては、ほぼ一定の結果が得られるようになった。新しい試みとして「撚り掛け生糸」の試作を行い、従来からの無撚り生糸と撚り掛け生糸を素材として、織物への準備工程について検討した経過について報告した。これら試作撚糸および試織物の諸性質については、今後検討し報告する予定である。由緒ある当財団の研究所で、絹繊維に関する研究を微力ながら行なっていることの意義を深く感じている。

9. 謝 辞

この研究に当り、当所林屋慶三先生、京工織大一田昌利先生、京工織大名誉教授藤本直正先生、同じく有本肇先生、同じく四方正義先生および元京工織大教授北野實先生にご懇切なるご教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。また試作生糸の諸性質の測定および色々ご教示賜りました大阪樟蔭女子大学前川輝彦先生に厚く御礼申し上げます。また織物についてご懇切なるご指導を頂きました京都西陣高橋治株式会社高橋治一ご夫妻に厚く御礼申し上げます。また蚕種を分譲して頂いた独立行政法人農業生物資源研究所の皆様にも厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 山本俊雄：蚕糸科学と技術 Vol. 30、No. 6 (1991)

「針と糸」あれこれ

原 幸 代

1. 「針と糸」をテーマに

「針と糸」というテーマで発表したのは1980年5月、第一回日本服飾学会で、この年の1月に創立されたばかりの会であった¹⁾。丁度相宅先生が3月に定年を迎えられる年で、私も一緒に会のメンバーにして頂いた。

針をテーマに選んだのは、針が火につぐ人類の大発明であることに加え、関心があって集めていたからである。

1968年から1970年まで住んだアメリカのニュージャージー州で、ガソリンスタンドで、サービスに針のセットをもらったのが始まりだった。日本には富山の薬売りが針をプレゼントした話はあるが……



図1 1970年代に入手したニードルブック

ハドソン川を渡ってマンハッタンに入るには車で30分程だが、そこは確かに映画で見る通りの大都会。しかし川のこちら側はびっくりする程、ゆったりした時間が流れていた。勿論、FAXといった便利な道具はまだなかったし、電話も国際電話も即時にはつながらなかった。だから郵便で日本へ手紙を送ると1週間かゝり、すぐ返事を書いてくれても、2週間かゝってやっと返事が読める時代だった。一事が万事で、主婦たちはジャムを手作りして、一年分地下室に貯めたり、刺繍をしたり、毛糸編みをしたり、で、機械文明全盛の国という想像とは大分ちがうものだった。だから、ガソリンスタンドのプレゼントが針のセットだった、と納得がいく。それに「ファブリックランド」という名の手芸店があり、チェーン店らしくドライブしていると国道沿いにその大看板をよく見た。

布や糸、毛糸、アミ棒、ラグ用セット、刺繍用キット、ボタン、アイロン、アイロン台、型紙、ビーズ、とありとあらゆる手芸品の材料があった。とても賑わっていて幸い近くにあったので、あきず見て歩いた。

アメリカにある物は、10年たつと日本でも流通する、と云われていて、確かに、肉がトレーに入って並ぶのなどは入って来たが「ファブリックランド」にあってもまだに日本で普及していないものが2つある。1つはアイロン台で、アイロン台の足が60センチ程あって、立ったまゝ、アイロン出来るもの。この足の長いのは、向うの暮らしで使っていたが、足をたゝんでしまい、実に便利だった。その2は「マイタグ」である。リボン状の布に花柄や枠、そしてHand made by という文字が刺繍されていてそこへ自分の名を刺繍する。名前を云うと、店の人が、ミシン刺繍で名を入れてくれた。自分が編んだセーターのえり元にこのタグを縫いつけ、自分が作ったエプロンにこのタグを付けて、台所に立つ。それは、自分の作品にサインを入れる様な誇らしい気持だった。

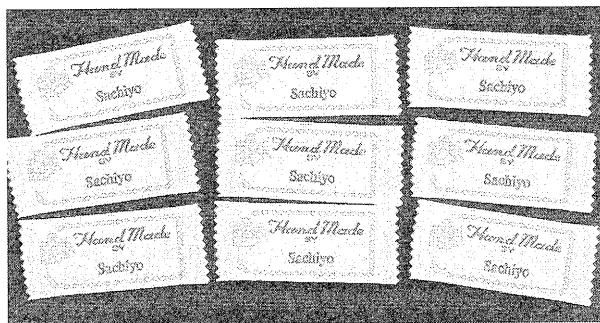


図2 マイタグ

カナダヘナイアガラ滝を見に行った時に買った針のセットは、木綿用、絹用、太いの細いの、長い短い、皮用の三角針、家具用の曲ったの、と主婦が家の中で縫い物したり、修理したりす

る一式がセットになっていた。そしてそれは made in Japan と印刷されていた。

針も糸も細くて長いものだが、その長さ（L）と直径（D）の比、 L/D （アスペクト比という）を見ると、針は40～70、繊維は1600位で桁がちがう。又、針は棒状のものだが、糸はしなやかで、針が先導して糸がつづき固定する仕事をする。人力を使った最も原始的な機械といえる。これで衣生活が豊かになり、地球上に人類が住める場所が更に広がったわけで、針は火につぐ発明、というもうなづける話である。

2. 佐川製針株式会社を見学

1981年夏、広島市で佐川製針（株）を見学させてもらった。針の生産は、ほぼ100%広島で、と聞いていたので、広島在住の友達に世話してもらった。針は手工業というイメージを持っていたが、見学させてもらった工場は、鋼線を切る所から、穴あけ、焼入れ、と自動化されベルトがうなり、大きな声でなければ、話も出来ない堂々たる工場だった。針の種類によって異なる太さにダイスで調整し（伸線）、針2本分の長さに切断（直線切断）、その両端を数回に分けて徐々にとがらせる（先頭研磨）、次に線の中心を型打ち、穴あけ、ぬき、と三工程で2本の針の原形を作る（頭部形成）。耳すり研磨して、焼入れ、焼戻しをし、針に硬度、弾力をつける。研磨剤と油でロール研磨し、次いで研磨剤と油を洗浄する。工程中に曲った針は選りとり、良品だけを先付研磨する。仕上研磨、ニッケルメッキ、金メッキして、後先を揃え、包装する。この包装の工程だけは、静かな大きな部屋に、女性が大勢並んで、目でチェックしていた。

包装形態は、日本は昔から同じ品種のものが25本入っている形をとってきたが、世界の国々は、多品種が入っているニードルブックタイプが主流で、中の商品がよく見え、多品種そろっているパッケージが好まれるようになってきた。

昭和50年代ぐらいが最盛期で針の総売り上げは30億円ほどあったが、現在は、その半分もない、という。佐川製針もなくなって、他が引きついで生産しているが、量は、減っている。しかし、広島県針工業協同組合によると、日本の針は、今も全部広島で生産し、輸出している。ということだった。

3. 「みすや針」さんで貴重な本「針の起源 論考」と会う

1982年10月、「みすや針」さん（福井勝秀商店）と御縁ができた。同窓の中村 高さんのお宅が河原町三条上るにあって、三条通りの「みすや針」さんとは、同じ町内ということで、元気の良い彼の母上が紹介して下さった。この時、丁度、福井家では、あと2週間で、お倉をつぶして、ビルにする、という時だった。そのお倉の中で1866年に書かれた錦の表紙をもつ2冊の御本と出会っ

た。「針の起源 論考」で針の作り方を解説したものであった²⁾。1冊は8ページの文と23ページの絵、もう1冊は6ページの文と20ページの絵からなっていた。

文章は古文なので、知人の江南良三さんに読んで頂いた。絵はフルカラーで、百人一首の絵札の様に格調高く、チョンマゲに五つ紋（紋どころは梅ばち）の着物、ハカマ姿、名字帯刀を許された人達が作業をしていた。御所へおさめる分を作る時は、不浄にならないよう、みすをはった中で作ったものをおさめていた、という。

絵巻の絵は、次の工程を絵ときしている。

1. 玉はがねを調べ
2. 針の2倍の長さに切り
3. 火にいれて 少しやわらかくし
4. 両端をやすりで研ぎ
5. 火いれ（焼いれ）
6. 鉄板の上でころがしてがみのないものに
7. 砥石でみがく
8. 2つに切る
9. 頭の部分を平たくして
10. キリで穴をあけ
11. 頭をみがく
12. 壺に油、みそをいれ、ファイゴで火を起して火いれ
13. とぐ
14. 1匹50本に包装

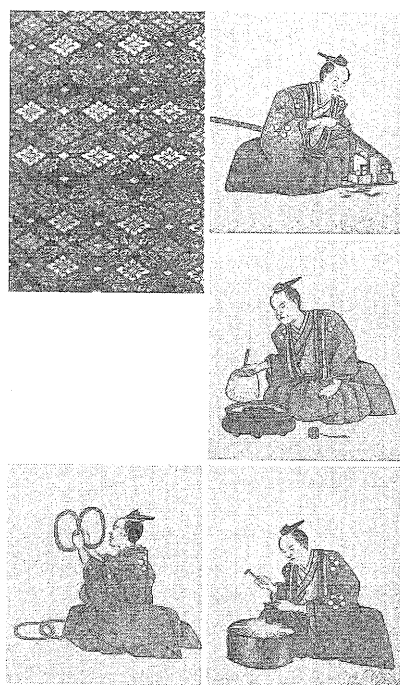


図3 「針の起源 論考」表紙の錦と書物中の挿絵より

当然のことだが、広島での工場での工程が思い起こされ、ちがう所は、キリで穴あけしてた頃は1本づ、だったが現代は、2本つながった状態で穴をあけてから2本に切断し、形を整える事ぐらいである。みすや針をつくる名人は、白井彦太郎さんで、白井さんの針は穴がなめらかで糸の切れやほつれがおこらず、布に抵抗なくくい入って縫いやすいと評判だったが、全国で唯一人の針の手作りをしていた白井さんも1979年に亡くなってしまった。

当主の福井光司さんに色々教えて頂いたが、「みすや針の出来るまで」というプリントも頂いた。

これは福井さんの父上が、白井さんの作り方を6ページにわたって解説しているもので、絵は入っていない。

三条通りは今も賑わっているが、三条大橋が東海道五十三次の終着場なので、土間の床机に客や車夫がすわって談笑している絵がある。京土産として針は京べになどと共に、又、東海道五十三次を下っていったのだろう、と福井さんはおっしゃった。

その年の11月に、福井さんから針供養へのお招きがあった。京都装粧品裁縫雑貨協同組合内京都本みすや針組合という長い名の組合が主催する針供養で、岩倉幡枝町の針神社で行われた。山の上の方だったが沢山のお参りがあり、20センチ程の針に5色の飾り糸を通し、コンニャクに立て、ふだんの御苦勞に感謝した。神社は沢山あっても、針神社のように、ある1つの物の神社は他にない、とその時、教えて頂いたが、針は小さいが、働きは、神社を作ってほめた、え感謝すに値するのだろう。1982年12月8日のことだった。



図4 1982.12.8 針供養
左京区岩倉幡枝町、針神社にて

4. 世界のソーイングセットたち

始めは針だけを見ていたが「針と糸」とで最低の2つだけの部品からなる機械といえるわけで、その機械が入っているのが、ソーイングセットである。

企業戦士たちが、アメリカへ、アジアへ、ヨーロッパへ、と出ていくようになり、私の回りでも、世界へ旅する人達がふえて来た。そうした友人、知人、家人、クラスメートにおねがいして、ホテルの引き出しに必ず入っている聖書やサービス品のレターセット・ソーイングセットのソーイングセットをお土産にしてくれるようお願いした。1978年ぐらいから、少しづつ集まりだし、2003年現在、230ヶ程ある。協力して下さった方々に心から感謝している。中には、針と糸にはシンプ

ル（指ぬき）がつきものと思ってか、ハワイで陶の、トレドで真鍮にあの黒地の彫金をしたもの、とかを買って来て下さった方もあった。並べて眺めているだけでも楽しい。ホテル名だけのものもあるし、Sewing Kit、Mending Set、針線包、縫紐針線包、針線盒と書かれたものもある。

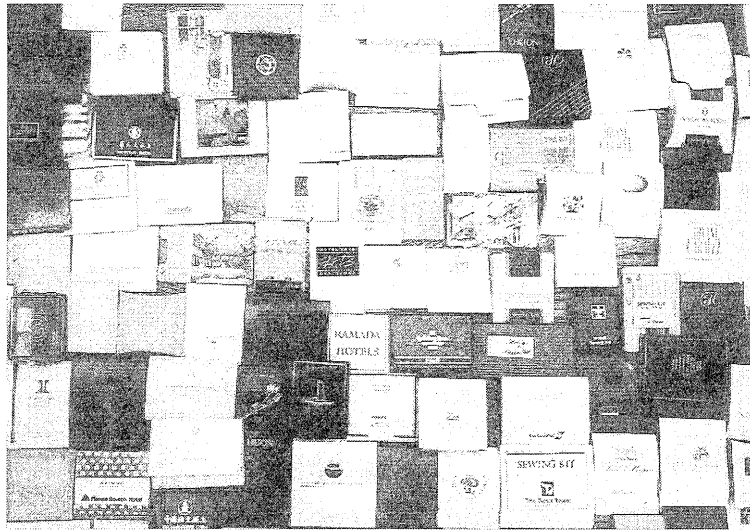


図5 世界のソーイングセットたち

大部分は紙製だが、プラスチック製のものも10%ほどある。簡易マッチ形のものが多いが、マッチ形にマチを両側から折り込むものも多い。箱形に組立てるものや、キャラメルのように引き出す形もある。

素材がプラスチックのものは、フタの一辺が身とつながっていて上下にあげしめするものや、ミシン針容器によくあるフタをすべらす形のもの、そしてそのフタは透明で中味が一目瞭然のものも多い。

小さいものは4.3cm×6.2cmぐらいから、大きいものは6.3cm×9.0cmぐらいのものまである。厚みは2cmもあるものもあるが、大方は0.7cmぐらいまでである。

一番簡素なものは、細長い厚紙を3つ折りにして、一番中の部分に切目を入れて糸を巻き、小穴を2つあけて針を1本さしてある、というものである。図6の1参照。

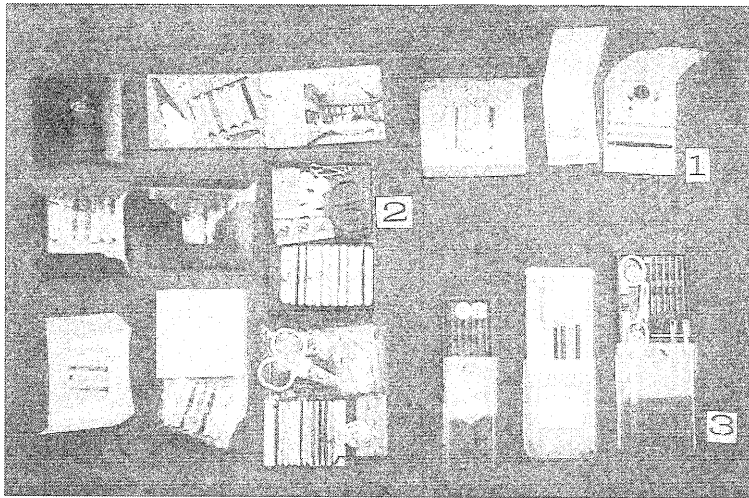


図6 ソーイングセットの移りかわり

次が、透明のプラスチック袋に、厚紙に巻いた糸、その糸に針を刺して、あと安全ピンや貝ボタンをいれ、その袋を2つ折にした紙の間に止めたものである。色々入った袋を、止めずに、厚紙のケースにすべく左右からマチを折りこみ、上下から折ってきておさめてあるものもある。針は1本入りのものが大方で、複数本入っているものは16%ほど。針のメドは、溝のある長メドが多く、溝のない丸メドのものが18%余りあった。金耳は3例のみ。糸は4色～6色のものが多いが中には10色の糸をまいてあるものもある。白、黒、茶、紺、ベージュ、ピンク、赤、緑、黄、紫、とあるが白、黒、茶、紺、ベージュ、ピンクの6色というのが多く、糸の長さは1mぐらいが多く、中には2m50というものもある。殆どが木綿糸だが、絹糸のものも2例あった。

針と糸の外に、大体入っているのが安全ピンで、0が10%、1本が60%、2本が30%、そしてワイシャツの貝ボタンも入っていないものが2%、あとは1～3ヶ入っており、複数個の場合は、白い貝ボタンと黒いボタンが組合わせてあるものも多く、ボタンの外にホックが入ったものが20%近くある。

図6の2に見るように、セットの内容がハサミ、刃が5mmほどのカッター、ゆびぬき、スレーダー、メジャー、バンドエイド、爪用紙やすり、化粧用パフ、待ち針、そして櫛まで小さい空間に目一杯つまっている。

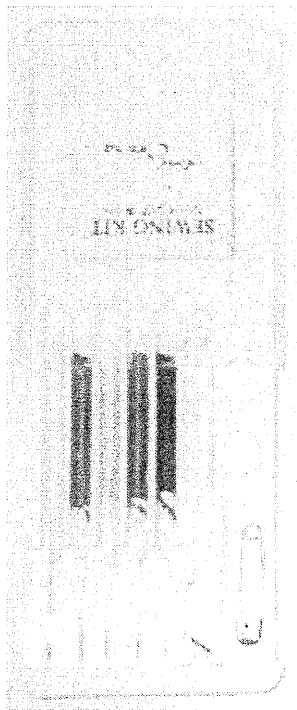
この小さいおたすけマン、ソーイングセットが必要な時は、急を用する時なので、図6の3にあるものが理想的だと思う。針を出して糸を通す、スレーダーの手助けをかりたり、の手間をかけるより、針をとり出せば、糸はもう目に通っていて、すぐ縫い始められる状態、これは緊急の用をたす、という1番の目的に最もよくかなっている。まだメドの発明されない頃、自然のもので工夫し

た筈、と考え、サイザルの50センチ程の葉の先端5センチ位はそのまゝ、枯らし、後の部分を叩いては洗い流してセンイ部分だけ残した。糸のついた針が出来上り、ガーゼぐらいは十分縫える。

ホテル・アストリア

ハウステンボス・ホテル

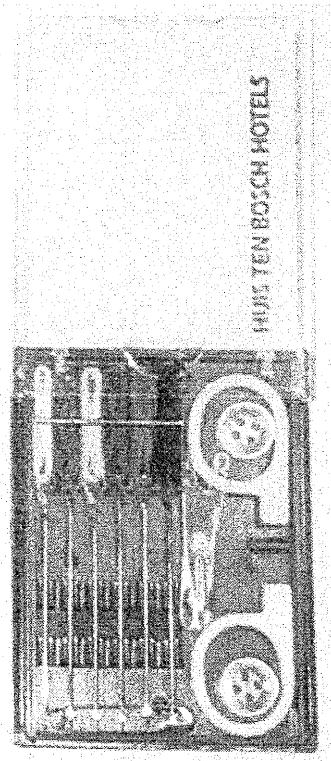
ホテル・オークラ



5.1cm



3.8cm



5.7cm

厚みはいづれも7mm

図7 理想的なソーイングセット

最も望ましい形は、最も原始的な形だったのだ。ホテルでサービス品とされるマッチと「針と糸」というのは、プレゼントとして最も喜ばれるものであるわけで、象徴的だ。

旅をする人、ビジネスでホテルを使う人が男性が多かった時代は、糸の色も地味で、ボタンもワイシャツ用のものだったが、女性も出歩く様になって、ソーイングセットの糸の色も、女性の衣服に合わせて赤、紫、黄、緑と華やかになるのではないだろうか。ふたをあけると小さな花園を見る思いのする日も来るだろう。それを楽しみに、今後も集めつづけたい。

沢山の方々の教えを頂いて学びました。有難うございました。

文 献

1. 相宅、原、日本服飾学会誌 第1巻第1号 p 68 (1982)
2. 原、相宅、日本服飾学会誌 第1巻第3号 p 76 (1984)

《執筆者紹介》

(所長)



氏名 林 屋 慶 三
職歴 京都工芸繊維大学 名誉教授
称号 農学博士
専攻 生物化学 蚕糸学
趣 味 テニス 撞球 (四つ玉)

(所員)



氏名 麓 泉
職歴 武庫川女子大学教授
称号 工学博士
専攻 染色学
趣 味 園芸



氏名 曾 根 健 夫
職歴 鳥取大学教授
称号 工学博士
専攻 繊維改質学 染色学
趣 味 美術鑑賞 ハイキング



氏名 高 橋 重 三
職歴 京都工芸繊維大学
神戸学院女子短期大学教授
称号 工学博士
専攻 繊維化学
趣 味 園芸



氏名 原 幸 代
職歴 昭和高分子化学株式会社
専攻 染色加工
趣 味 テニス 映画鑑賞

2003年3月31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

