

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 23 号

2 0 1 2 年 3 月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 23 号

2 0 1 2 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

ごあいさつ	1
-------------	---

論 文

日本茜の色素抽出と染色におけるクエン酸の効果に 関する研究	3
麓 泉	

天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めに関する嗜好研究	19
徳山 孝子	

pPDA/pAOC 酸化染料染色系でのケラチン繊維への染料 生成挙動—反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値による検討—	29
上甲 恭平	

カルミン酸染色におよぼす前処理剤の影響 —豆汁とキトサンによる染着性の一考察—	41
坂田 佳子	

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第23号を発刊できましたこと、ひとえに皆様の日頃よりの格別なるご指導、ご鞭撻のおかげと、厚く御礼申し上げます。

去年は、わが国において大震災が発生しましたが、人びとの絆や国際社会から向けられた日本への温かい支援に大きな希望を感じた一年となりました。進歩や発展のなかで生じたさまざまなひずみが、震災等を経て顕在化しておりますが、その中でこそ我々が失ってはいけない価値や精神とは何かを考えていくべきと思います。大切なことは不易と流行の見極めです。将来も価値を発揮し続ける、日本独自の美点は、しっかりと継承していかなければなりません。思いやり、譲り合い、励まし合いなど、日本には多くの美点があり、これまで住み心地の良い社会を実現してきました。今、こうした美点が失われつつあるのが気がかりです。

創設者矢代仁兵衛翁は、古希を機に取り組んだ自然農の中で、計り知ることのできない大自然の偉大さを感じ、さらには我々が社会各方面から知らず知らずに受けている恩恵「社会恩」というものを大悟されました。このようなことを踏まえ、今後とも当財団といたしましては「淳風美俗の育成に貢献する」、「繊維染色に関する学術研究に寄与する」という設立の精神を確実に継承していきます。次代を担う青少年に対する徳育研修、人に優しい染色と色彩の開発研究に全力を傾ける所存です。また、来場者の活動をより充実したものとするため、「青少年の家・キャンプ指月林」、「繊維染色研究所・附属染料植物園」の環境整備を進めてまいります。

「繊維染色研究所」では年に三回、学術研究員が一堂に会し、発表しあい、互いに啓蒙する習わしとなっています。今年度も麓泉所長のもと有意義、活発な意見交換が行われました。論文集「葆光」では当研究所の一年間の成果をまとめ、広く社会に公表しています。

発刊にあたり、引き続き皆様のご理解ご高配を賜りますようお願い申し上げます。ごあいさつとさせていただきます。

平成24年 3月
公益財団法人覚誉会 事務局

日本茜の色素抽出と染色におけるクエン酸の効果に関する研究

麓 泉

1. 緒 言

日本茜 (*Rubia Akane* Nakai) の根に含まれるアントラキノン系染料には、アルミニウム媒染で絹を赤色に染める赤色系色素 (プルプリン、プソイドプルプリン) の含有量が少なく、黄色系色素のムンジスチンなどが著しく多く含まれている¹⁾。そのためであろうか、日本茜を用いる上代の染色では、茜の根を米粥に浸して黄色系色素の多くを米に吸収させる処理がおこなわれていたと思われる。別説によると、米粥に3、4日浸けることで酢酸発酵を促し、酢酸酸性とする²⁾、あるいは、醪を加えてアルコール発酵の併発を促すことで赤色系色素を有効に抽出する効果があるとしている³⁾。現在では米粥を用いて黄色系色素を吸収させた後、酢酸酸性水で煮煎して染料を抽出する方法⁴⁾が規範的な方法の一つとなっている。

しかし、これらの方法は茜の根を長時間米粥に浸けておかなければならない。

延喜式 (巻十四、縫殿寮) に記されている例によると、絹の綾一疋を浅緋色に染めるのに、「茜大三十斤、米五升、灰二石、薪三百六十斤」を使用するとしている。灰は茜染めの媒染剤であるが、主食の米を多量に用いるのは、頻々と飢饉にさいなまれた時代を背景に考えると贅沢な方法で、手数と日数がかかる上に、山野から多量の茜を集めることが次第に困難となり、平安後期以後は、茜染めそのものが限定されるようになった。

現在でも日本茜の入手は難しいが、公益財団法人覚誉会では、所管の染料植物園がある指月林において、数年にわたって貴重な日本茜を大量栽培し、染色の研究と実習教育に貢献している。

茜の根に含まれる赤色系染料の一部は、土中の金属成分と結合していて、熱水煮煎によっても抽出されないと考えられている⁵⁾。そのような成分は、金属キレート剤 (金属イオン封鎖剤) によって金属イオンを離脱させれば抽出が可能になると考えるが、安易にキレート剤を用いれば抽出した液にキレート剤が残存することとなり、染色の際に、折角、金属媒染しておいた被染物からも金属イオンを抜き取り、媒染効果を消失させるという好ましくない副作用の発生が予想された。そこでキレート剤とし

ての可能性を持ち、天然産物である梅酢やレモンから採れるクエン酸（三塩基性カルボン酸）に注目し、その添加抽出液をアルカリ剤で中和すれば副作用がマスキングされ、軽減できるのではないかと考えて、著者はさきに、黄色系色素が極めて多いクルマバアカネによる染色に試みて一定の効果を見いだしている⁶⁾。

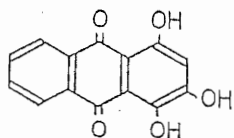
本研究の実験Ⅰでは、そのような発想に基づいて日本茜の生の根に対し、米粥、および米酢の主成分である酢酸、そしてクエン酸などを交互に用いて、茜色素抽出に関する予備実験をおこない、少量のクエン酸を添加した水で煮煎すると、赤色系色素の抽出に効果があるという見通しを立てた。

実験Ⅱでは日本茜の乾燥根を用い、多くのカルボン酸類について、色素抽出に関する金属キレート効果の比較を目的とした実験を行うこととし、三塩基性酸であるクエン酸のほかに、有機二塩基性酸を多数選出し、それぞれを抽出用液に添加することによって茜色素の抽出と染色の実験をおこない、それらカルボン酸類の化学構造がおよぼす抽出効果を検討した。

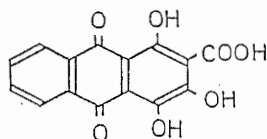
実験Ⅲでは、クエン酸抽出した茜色素液中のクエン酸がアルミニウム媒染された絹を染色する際において、媒染効果を阻害する可能性の有無を調べる目的で、染色布からの色素脱着試験を行った。

これらの実験結果を考察することにより、興味ある結論が得られたので報告する。

赤色系色素

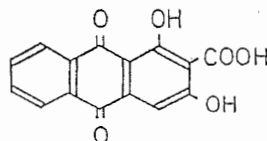


プルプリン

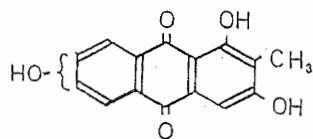


プソイドプルプリン

黄色系色素



ムンジスチン



2-メチル-1,3,6(or7)

トリヒドロキシ

アントラキノン

(E色素)

図1 日本茜の根に含まれる主要色素¹⁾

2. 実験 I

(1) 材 料

染材とする日本茜は、覚誉会が平成19年12月に京都市右京区竜安寺西の川町で播種し管理栽培していた3年根を、平成22年11月に掘り上げ、生の状態でビニール袋に入れて冷凍庫に保存し、平成23年6月に解凍して実験に供した。

被染布には着尺用の絹布（一越）を用いた。

(2) 色素の抽出

解凍した茜の生根を水洗して土砂を除去し、5mm程度の長さに細断してからよく混ぜ合わせた。この生の染材から赤色系色素を有効に抽出する目的で、以下の前処理と抽出処理を組み合わせた。

前処理

前処理① 80℃の熱水に5分間浸けて前処理する：

比較的水に溶けやすい黄色系色素を含む雑色素を可及的に溶出除外するための方法で、即席で染めたいとき、たとえば短時間で終了しなければならない染色講習などで従来から行ってきた方法。

前処理② 米粥に浸けて前処理する：

茜の根の黄色系雑色素を粥に吸着させる方法で、緒言で述べたように、古来から行われているが、手数が煩雑となる上に、次の作業に移るのは翌日以後となる。使用する米の量は染材の1/2重量とし、25倍量の水を加え煮沸して粥にした。細断した茜の根は洗濯用ネット袋に入れ、粥が熱い間に漬けて、翌日、ネット袋から取り出して水洗した。

前処理③ 米粥に浸けて前処理する：

前項②と同じ目的と方法で、使用する米の量を茜の根の2/3重量に増量した。

抽出処理

抽出処理① 酢酸水溶液で煮煎抽出処理する：

茜の根の約7倍量の酢酸酸性水を加えてpH5とし、30分間、蓋をせずに前処理後の茜の根を煮煎した。蓋をしない理由は、被染布に対する浴比が過大とならないように液量を少なくする目的である。

抽出処理② クエン酸水溶液（濃度0.05%）で煮煎抽出する：

約7倍量のクエン酸水溶液を前処理後の茜の根に加えるとpH4.5となった。これ

を30分間、蓋をせずに煮煎した。さきに述べたように赤色系色素の一部は、土壌中のミネラルイオン（カルシウム、アルミニウム、鉄など）と錯結合し、レーキ状となって根に固着して、熱水に不溶性となっていると考えられるので、金属キレート能があると予想されるクエン酸水溶液を煮煎液として用い、レーキ状色素から金属イオンとの結合を解除して赤色系色素を溶かし出そうとする処理方法である。

抽出処理③ クエン酸水溶液（濃度 0.1%）で煮煎抽出する：

茜の根に 7 倍量の液を加えると pH は 4.0 となった。

（3）媒染および染色方法

被染布は湯洗と水洗をおこなってから、結晶明礬 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ の 1% 水溶液に、浴比 1：100 以上で 2 時間以上室温で浸漬してアルミニウム媒染をおこない、水洗風乾した。

染材とする日本茜の生根は被染布重量の 25 倍とし、次に示す A～D の手順によって得た抽出液によって染色を行ったが、E、F では、染材量をその 1/3 として染めた後、再抽出した二番液で重ね染めを行った。

（以下、日本茜の根のことを、単に茜、または染材と略称する）

A：[前処理①：熱水 抽出処理①：酢酸酸性水]

染材に酢酸酸性水を加え、煮煎抽出して濾し残った染材には 3 倍量の水を加えて、さらに 20 分間煮煎して二番液をとり、初回の煮煎液と併せて、被染布に対する浴比が 1：100 になるまで煮沸濃縮した。

この濃縮煮煎液に炭酸ナトリウム液を滴下して pH 6 とし、媒染済みの被染布を入れて 90℃ で 15 分間染色し、水洗した。

B：[前処理①：熱水 抽出処理②：クエン酸酸性水]

クエン酸 0.05% の水溶液で煮煎して煎液を得た後、濾し残った染材に 3 倍量の水を加え、さらに 20 分間煮煎して二番液をとり、初回の煮煎液と併せ、被染布に対する浴比が 1：100 になるまで煮沸濃縮した。この濃縮煮煎液による染法は、前項 A と同様におこなった。

C：[前処理②：米粥 抽出処理①：酢酸酸性水]

米粥による前処理を終えた染材に対する酢酸酸性水による煮煎方法と煮煎液による染法は、Aと同様に行った。

D：[前処理②：米粥 抽出処理②：クエン酸酸性水]

米粥による前処理を終えた染材に対するクエン酸酸性水による煮煎方法と、煮煎液による染法は、Bと同様に行った。

E：[前処理③：米粥(多) 抽出処理①：酢酸酸性水煮煎二番液で染め重ねる]

染材の茜の量を少なくとり（A～Dの1/3）、米粥による前処理③は、米の量を多く、染材の2/3重量とした。

煮煎で得た液は被染布の100倍量に調整し、中和してから90℃で10分間染めた。さらに、煮煎した残りの染材は再びネット袋に入れて水を加え、30分間煮煎し、翌日、被染布の100倍量に調整して染め重ねた。

F：[前処理③：米粥(多) 抽出処理③：クエン酸酸性水煮煎二番液で染め重ねる]

Eと同量の茜を用い、米粥による前処理もEと同じであるが、抽出処理を③とした。煮煎液は被染布の100倍量に調整し、中和して90℃で10分間染めた。さらに、煮煎した残りの染材を再びネット袋に入れて水を加え、30分間煮煎し、翌日、被染布の100倍量に調整して染め重ねた。

(4) 染色結果

各染色布の表面色は、ミノルタ分光測色計CM-2600dを用い、紫外光を含むD-65の光で照射して分光反射率を測定し、その結果からCIEのL*a*b*値を求め、表1に赤色値a*を、表2には黄色値b*をまとめて示した。

表1 染色布の色の赤みを示すa*値

(*)：染材量を少なく米粥を多く使用、2番液を用いて重ね染め

	前 処 理						
	①熱水		②米粥		③米粥(*)		平均値
酢酸水抽出①	A	45.91	C	38.59	E	44.78	43.1
クエン酸水抽出②③	B	47.35	D	46.77	F	44.91	46.3
平 均 値	46.6		42.7		44.8		

表2 染色布の色の黄みを示す b* 値

	前 処 理						
	①熱水		②米粥		③米粥(*)		平均値
酢酸水抽出①	A	27.68	C	20.41	E	15.23	21.1
クエン酸水抽出②③	B	22.52	D	21.00	F	15.95	19.8
平 均 値	25.1		20.7		15.1		

3. 実 験 II

実験Ⅰの結果からは、後記の考察で述べているように、クエン酸水が赤色系色素の抽出に有効であることがわかったが、酢酸水抽出は pH 5 の条件で行われ、クエン酸水抽出は pH 4.5～4 で行われていて、酸性度の違いもあるので、pH 条件の差によるのか、また、クエン酸のキレート効果が他のカルボン酸に比べてどの程度であるかを調べる目的で実験を行った。

(1) 材 料

比較実験を厳密におこなう場合には均一な染材を用いる必要があるが、茜の生根を数グラムずつ均質化してサンプリングするのには限界がある。したがって、乾燥した日本茜の根を、(株)「おりひめ」から 500 g 購入し、その 100 g をミルサーで粉碎してガラス瓶に入れ、栓をして回転混合することによって均質化し、密封のまま常温保存して染材とした。

以下、この染材を粉状茜と称する。

一回の染色実験にはその 4 g (被染布の倍量) を用いた。

被染布は実験Ⅰと同じ着尺用の絹布 (一越) を用いた。

(2) 色素の抽出

粉状茜 4 g に対し、沸騰水 200 ml を注ぎ、かき混ぜて静置し、約 2 時間後に傾斜法によって上澄み液を除去した。この上澄み液には、おおかたの黄色雑色素が含まれるので、この操作は実験Ⅰの前処理①に相当する。

実験Ⅰにおいて、赤色系色素の抽出に有効と認めたクエン酸 (三塩基性カルボン酸) 水溶液と比較するために、各種二塩基性カルボン酸 (酒石酸、琥珀酸、マロン酸、マリンゴ^{リンゴ}酸、林檎酸、グルタル酸) を抽出剤として、クエン酸の使用量と同モル量用いて煮煎用液とし、効果を比較することにした。

これらのカルボン酸は、マレイン酸を除き、すべて天然の植物から得られる有機酸である。

なお、茜色素抽出に通常用いられている酢酸酸性液も、比較のために用いたほか、これらの煮煎用液と同じ pH となるように調整した無機酸の塩酸水溶液も比較のために使用した。

これら抽出剤について化学構造式の一覧を図 2 に示す。

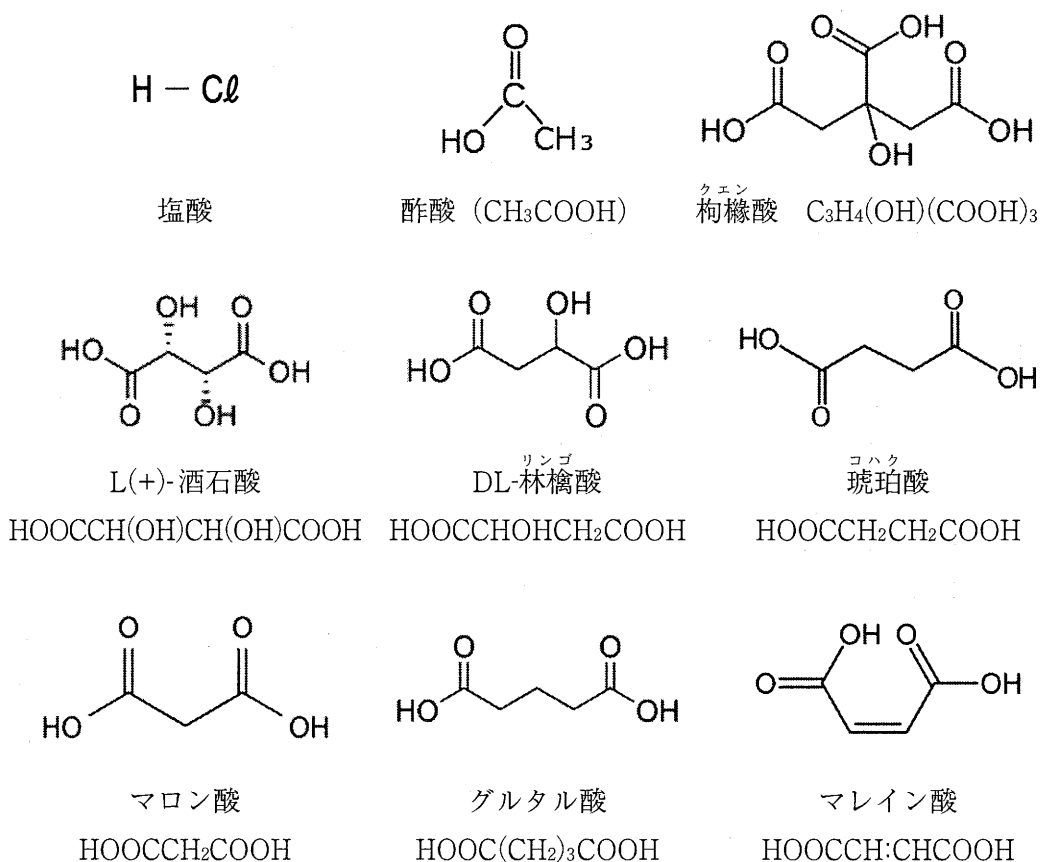


図 2 添加剤の化学構造式

前記の熱水による抽出と傾斜を終えた染材に対し、表 3 に示す添加濃度の水溶液を 200ml 注いで混合することによって各処理水はバッファークションを受け、混合後の pH 値は上昇した。

表3 抽出剤の添加濃度と水素イオン濃度 (pH)

	添加量 (200ml中)	濃度 mol	水素イオン濃度 (pH)	
			染材混合前	染材混合後
塩酸	1 mol 溶液を 1 ml	0.005	2.2	3.3
酢酸	10%溶液を 2 ml	0.016	2.8	3.6
クエン酸 (1 水物)	0.2 g	0.14	2.8	3.4
酒石酸	0.14 g	〃	2.6	3.2
リンゴ酸	0.12 g	〃	2.8	3.3
コハク酸	0.11 g	〃	2.9	3.4
マロン酸	0.10 g	〃	2.7	3.3
グルタル酸	0.13 g	〃	3.2	3.8
マレイン酸	0.14 g	〃	2.5	3.3

煮煎は沸騰で20分間、蓋をせずにおこない、その後、室温で2時間静置の後、上澄みを傾斜法によって採取すると抽出液は約 150 ml となった。したがって被染布 2 g に対する抽出液の浴比はほぼ 1 : 75 となり、この液を染色に用いた。

(3) 媒染と染色方法

各抽出液によって染色する被染布は、実験 I (3) の場合と同様に媒染した。

前項の各抽出液には、染色前に炭酸ナトリウム水溶液を滴下して pH 6 とし、50℃ 付近まで加熱してから媒染した被染布を入れ、よく混ぜながら 2℃/分程度のピッチで温度を上げ、90℃に達したなら 90～92℃で15分間染色してから熱源を去り、液温が 70℃まで低下すると取り出して水洗し、風乾した。

(4) 染色結果

各抽出液で染色した染色布は、ミノルタ分光測色計 CM-2600d を使用し、紫外光を含む D-65 の光で照射して表面色を測色し、各染色布の色度を、図 3 の L*a*b* 色度図上に、実験 I の結果の一部と共に比較した。

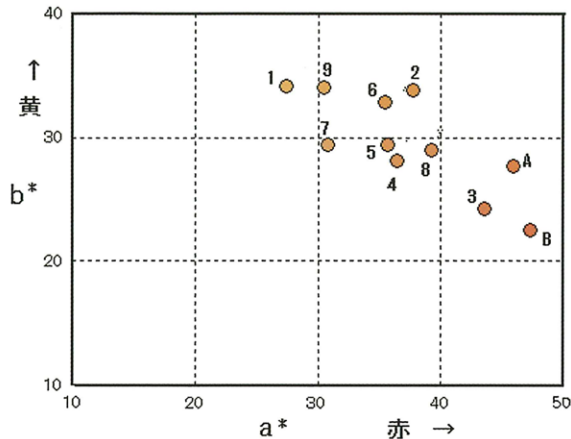


図3 L*a*b* 色度図上における染色布の表面色

抽出剤 1：塩酸	2：酢酸	3：クエン酸
4：酒石酸	5：リンゴ酸	6：コハク酸
7：マロン酸	8：グルタル酸	9：マレイン酸
A：生菌の酢酸酸性抽出由来（実験Ⅰ）		
B：クエン酸酸性抽出由来（ク）		

4. 実験Ⅲ

ミネラル成分と結合した状態の赤色系茜色素から金属イオンを外し、色素を効率良く抽出する効果がクエン酸にあるとすれば、クエン酸にはアルミニウム媒染で染色した茜染色布からも、アルミニウムイオンを外して赤色系茜色素を脱着する作用があるはずである。

また、クエン酸水溶液による茜色素抽出液をアルカリで中和すれば、金属媒染した被染布の媒染能を損うことなく茜染めを行うことができたのであれば、クエン酸水のアルカリ中和液は、アルミニウム媒染している茜染色布から、アルミニウムイオンを外す作用をマスキングして、赤色系茜色素を脱着しないはずである。

本実験は、そのような発想に基づいて茜染色布からの脱着試験を行った。

(1) 材 料

実験Ⅰ、Ⅱと同様な明礬媒染を施した絹布（着尺用絹布一越）を、公益財団法人 覚誉会の西の川用地で栽培された三年根の生茜を染材として平成22年秋に染めた染色布を試験布とした。

この試験布の染色には、20倍量の染材を、実験Ⅰの前処理①と同じ方法で熱湯処理による前処理を施し、市販の米酢 0.5%液（pH 5）で15分間煮煎抽出し、濾し残った

染材に3倍量の水を加え、さらに10分間煮煎して2番液をとり、初回の煮煎液と併せてpH6に調整した液を用い、実験I(3)のAと同様な方法で染めている。したがって、茜の黄色系色素が染色布に少なからず染着していると考えられる。

(2) 実験方法

染色された試験布0.2gを、20mlの試験液と共に共栓付き試験管に入れ、湯煎浴中で90℃、10分間の色素脱着試験を行った。

試験液は、水、および酢酸0.1%水溶液、クエン酸0.1%水溶液と、その中和液(pH6)のそれぞれである。

脱着試験後の試験布は水洗して自然乾燥の後、ミノルタ分光測色計CM-2600dを使用して、紫外光を含むD-65の光を照射し、表面色のスペクトル吸光度を測定した。

(3) 結果

各試験布の写真を写真1に示し、スペクトル吸光度曲線を図4に示す。なお、吸光度は、 $-\text{Log } T$ で、 T は反射率($1 \geq T > 0$)である。

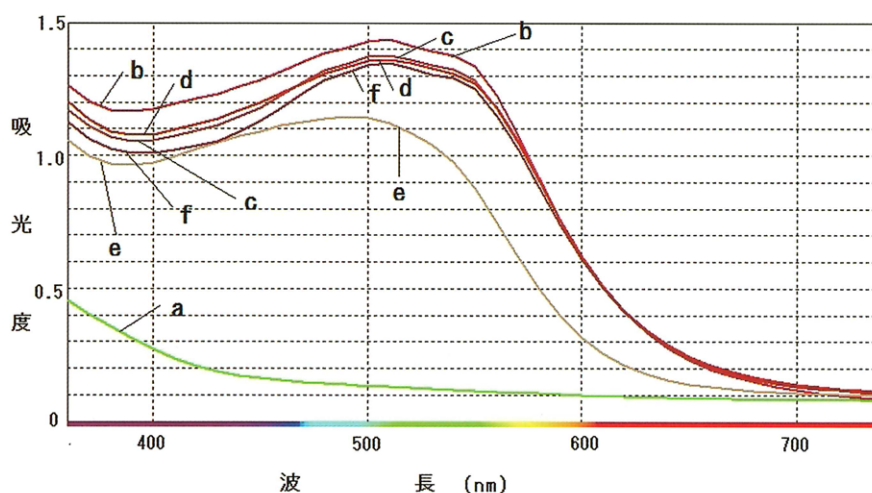


図4 日本茜で染色した絹布に対する染料脱着試験前後の吸光度曲線
(脱着試験は90℃ 10分間)

- a: 染色に用いた媒染済み原白布
- b: 脱着試験前の染色布
- c: 熱水による脱着試験後の染色布
- d: 酢酸0.5%熱水溶液による脱着試験後の染色布
- e: クエン酸0.5%熱水溶液による脱着試験後の染色布
- f: クエン酸0.5%+炭酸ナトリウムの熱水溶液(pH6)による脱着試験後の染色布

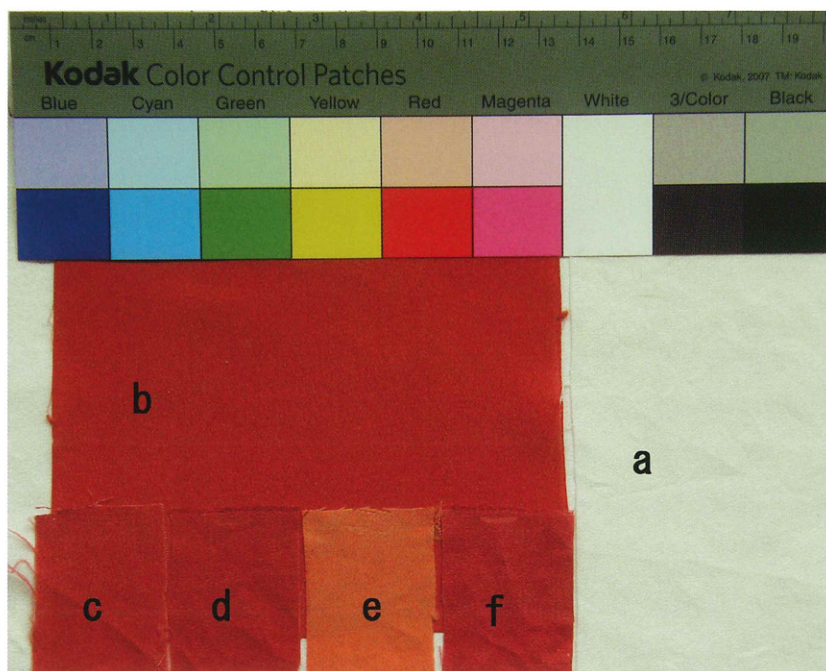


写真1 染料脱着前後の試験布

5. 考 察

まず、実験Ⅰの表1をみると、クエン酸水抽出によるものの方が酢酸水抽出よりも a^* 値が高く出て、赤みの多いことがわかる。

また一方、表2によると、米粥による前処理は熱湯処理よりも b^* 値が低く、黄みが少ないことがわかり、米粥による前処理が、たしかに黄色色素の除去に効果のあることが再認識されたが、米粥を用いない場合、あるいは米の量が少ない場合は、クエン酸水溶液による煮煎を行うことによって、赤色系色素の多い染液を短時間で得られることがわかった。したがって、実用上では時間のかかる米粥処理を省略し、クエン酸水溶液による煮煎液を用いて手早く染める方が赤みの多い緋（あけ）の色を短時間で効率よく染める手法として推奨できる。

表2のクエン酸抽出によるBについて興味を引くのは、前処理が熱湯処理に過ぎないにもかかわらず、 b^* 値が低いことである。クエン酸が黄色系色素を破壊するとは考えられないので、黄色系色素の染着が抑制されたと考えるのが妥当であろう。この議論に関しては後述する。

次に、実験Ⅱの結果による図3をみると、抽出剤1～9を用いた液で染色した布の表面色は、クエン酸（三塩基性のカルボン酸）の水溶液による抽出液で染めた染色布

が他のカルボン酸に比べて最も黄みが少なく赤みの多い色になっていることがわかる。

これらの二塩基性カルボン酸による染色布では、グルタル酸以外のそれぞれの酸の使用による赤み色値の a^* が大同小異であり、その上、酢酸使用よりも赤みの少ない色になった。したがって、二塩基性酸のすべてについて期待されたほどの効果はなかったと言える。

そこで、図2における各種添加剤の化学構造を見比べて、アルミニウムイオンやカルシウムイオンなどの金属イオンとキレート結合を形成するのに都合のよさそうな機能的立体構造を調べると、クエン酸は電子供与に与りやすいカルボン酸基を3基備えていて、他のカルボン酸に比べて炭素鎖も曲がりやすく、電子受容金属イオンを取り囲みやすい分子構造であることが容認される。

また、染材と混合した抽出液の pH がほぼ同じであるにもかかわらず、非カルボン酸の塩酸水溶液で抽出した液で染めた染色布が、最も赤みの少ない黄みの多い色となった。したがって、pH 条件が赤色系色素の抽出に関与したとは考えられない。

このような結果による判断から、土壌中のミネラル成分であるアルミニウムイオンやカルシウムイオンなどとキレートし、茜の根に固着していた赤色系アントラキノ色素分子からキレート作用によって金属イオンを奪い取る役割を演じ、レーキ状態で不溶性となっていた色素分子を抽出液中に溶出させる効果に最もすぐれているカルボン酸は、クエン酸であるということが結論づけられる。

なお、図3における A、B は、実験Ⅰの生茜を用いて得たデータであって、比較のために併載しており、乾燥茜を用いた実験Ⅱの場合と染材量が異なるために絶対値の比較には至らないが、酢酸を使用している A と、クエン酸を使用している B との位置関係は、同じ図3上の No2（酢酸使用）と No3（クエン酸使用）の位置関係に相似であることが興味を惹く。

次に、実験Ⅲによる図4は脱着試験後の試験布の吸光度スペクトルであって、510nm 付近の最大吸光度付近のレベルを比較すると、d の熱酢酸水によるスペクトル曲線のレベルが、熱水による脱着試験のレベル c と大差がないのに比べて、クエン酸熱水溶液によるレベル e は著しく低くなっている。これは、媒染によるアルミニウムイオンと結合していた赤色系茜色素が、アルミニウムイオンをクエン酸に捕捉されたことにより発色を失い、染色布からかなり脱着した様子がうかがえる。

それに対し、クエン酸を炭酸ナトリウムで中和した熱水溶液による f では、510nm の吸光度レベルが回復し、熱酢酸水による場合とあまり変わらなくなっている。ただし、400nm 付近の黄色レベルの回復は半分程度でしかない。

f の脱着現象を整理すると、中和されたクエン酸、すなわち、クエン酸アルカリのアルカリイオンは、繊維上のアルミニウムイオンと赤色系色素との結合を解除するはずであったクエン酸の副作用をマスキングしたことになる。黄色系色素は、マスキング効果が十分ではないのでキレート染色ではなかった可能性がある。図1における赤色系色素と黄色系色素の構造を見比べると、黄色系色素にはアントラキノン核の4位にOH基が無いことがキレート能の強弱との関連において注目される。

このような脱着試験の結果から、逆に染着する場合を考えると、中和されたクエン酸抽出液を用いることにより、媒染繊維上のアルミニウムイオンとクエン酸イオンのキレート反応をアルカリイオンがマスキングし、赤色系色素の媒染染着を可能にしたのに対し、黄色系色素は液中のアルカリイオンとの相互作用で染着が妨害され色素が液中に残った可能性がある。

クエン酸抽出液で赤色系色素が多く抽出され、赤みの多い、黄みの少ない染色となったのは以上の理由によると考えられる。

なお、赤色系色素と黄色系色素のアルミニウム媒染被染布に対する反応が同一では

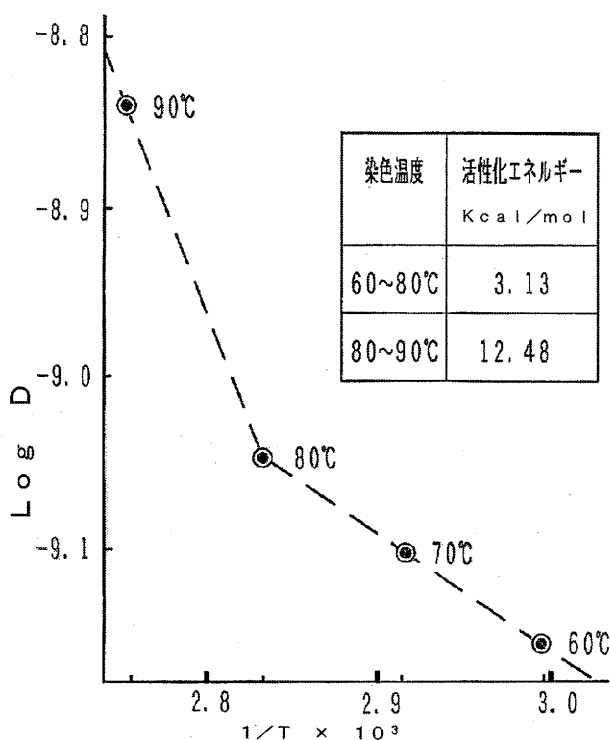
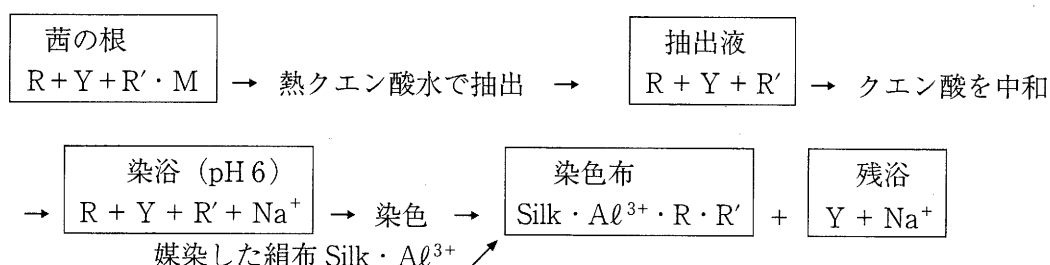


図5 アルミ媒染した絹に対する日本茜カルスの色素による染色の活性化エネルギー⁷⁾
(T:絶対温度 D:拡散係数)

ないことを支持するこのような実験結果は、日本茜の細胞を培養したカルスを用いて絹を染色する場合の活性化エネルギーが、2段階の温度範囲において異なるという結果となって図5で示されている。温度段階の一つは、図5の80~90℃において絹に拡散する色素の活性化エネルギーであり、これは赤色系色素のキレートに基づくものと思われる。それに対して60~80℃における活性化エネルギー値は低く、これは、黄色系色素の吸着によるものとみなされる。このような実験結果は、日本茜の染色が80℃以上の高温でなければ赤みの発色が得られず、80℃以下では黄みの染色になりがちであるとする染色事実と符合する。この染色事実は、著者のみでなく、他の染色家達の報告とも一致する³⁾。

以上に述べた茜色素のクエン酸抽出と抽出液による染色は、凡そ次のような模式で示すことができる。

R, R' : 赤色系色素 Y : 黄色系色素 M : Ca, Alなどのミネラル
 Al^{3+} : アルミニウムイオン Na^+ : アルカリイオン



6. 総 括

日本茜を用いる染色において、米粥に浸ける処理を省略し、クエン酸水溶液による煮煎液を用いると、赤みの多い緋（あけ）の色を短時間で効率良く染めることを可能にすることがわかった。その理由は、茜の根に土中の金属成分と結合して不溶性レーキ状となって含まれる赤色系色素にクエン酸が作用し、金属イオンとキレート結合することによって、金属イオンによる色素分子の束縛を解き、抽出を有利に進めたためであることを、染色実験と脱着試験によって明らかにした。このようなクエン酸の効果は、いずれのカルボン酸よりも優れていた。

また、抽出液中に残存するクエン酸は、そのまま染色に用いるとアルミニウム媒染された被染物のアルミニウムイオンとキレートして媒染効果を失わせる副作用を生じ

ることが確かめられたが、クエン酸による抽出液をアルカリで中和して染色すると、その副作用がマスキングされることもわかった。しかし、抽出液中の黄色系色素は液中のアルカリイオンとの相互作用のために、キレート染色と無関係になる可能性があり、結果的に赤みの多い、黄みの少ない染色物が得られたと考えられる。

7. 謝 辞

本研究をおこなうにあたり、染材に使用する日本茜の栽培に関して、公益財団法人 覚誉会事務局の各位には栽培実施計画を立案いただき、栽培作業では財団所管の染料植物園を管理する指月林の職員各位、および、指月林元職員の北村紀明氏にお世話になりました。

各位に対し、心から感謝する次第です。

8. 文 献

- 1) 中原清士；文部省科研費総合研究「生物体におけるフェノール関連化合物の生理・生化学的研究」p.27-31(1969)、および、染織α、No114、p.30-34(1990)
- 2) 前田雨城；日本古代の色彩と染、p.156(1977) 河出書房
- 3) 宮崎明子；染織α、No254、p.18-23(2002)
- 4) 吉岡常雄；日本の色、p.64(1979) 紫紅社
- 5) 木村光雄；伝統工芸染色技法の解説、p.49(1990) 色染社
- 6) 麓 泉；覚誉会繊維染色研究所論文集、No.19、p.3-11(2008)
- 7) 麓 泉；同上、p.13-22

天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めに関する嗜好研究

徳 山 孝 子

1. 緒 言

金色は測色学上ではくすんだ黄色とされているが、その輝きをもった色感の故に古くから寺院の荘厳や貴人の邸第・調度の装飾に重用されている。金色は、精神的な面では寺院での装飾が極楽浄土、仏の慈悲を象徴する。純感覚的な面では、現世の支配者の富と権力を象徴している¹⁾。色名は、「黄金色・金色（こがねいろ）は黄金のように、黄色に光る色」と記されている²⁾。色名小事典では「ゴールドは、赤みの黄のディープトーンで、やや茶色がかった色の範囲」と言われている³⁾。南雲氏⁴⁾は「金色は金属特有の全反射を行い光って見える。金色を使えば、より豪華さを演出できる。金は黄に近い色として感じられ、人を朗らかにする黄の生理的効果も生み出す。」と説明している。金色は、特殊な色感が故に崇拜の対象に用い、人を酔わせ魅了する色である。

今までの研究では麓氏⁵⁾は、色素物質を用いた染色によって黄金色の織物を得ようとする目的において、天蚕糸は家蚕糸に比べると光沢が著しいので黄金色を染めるのにふさわしいもではないかという考えを持ち、家蚕糸を経糸とし、緯糸を天蚕糸とした交織絹布を用いた。染料は、草木染めにこだわらず、合成染料のミーリング型酸性染料を数点使用して染色し、それらの表面色を、金箔の色を代表とした黄金色の色度、および吸光スペクトルと比較し検討した。その結果、それらの染料を用いることにより、色度感覚による金箔の色にかなり近い色を出せることがわかった。が、人々のイメージする黄金色は、純正金箔の色とかなりかけ離れた色度と色調の色を黄金色として認識している場合がある。

そこで、人々がイメージする黄金色は、どのような染料で染めた織物を黄金色と認識しているのかを視覚による官能検査を用いて判断することを目的とした。ここでの官能検査は、黄金色に見える、見えない感判定と1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定によりシェッフエの一对比較法を用いて報告する。

2. 方 法

2. 1. 提示刺激

判定に用いる試料は、緯糸の天蚕糸、経糸の家蚕糸の交織糸を黄金色に染めた各5種類である。試料は、麓氏が染色した5種類である⁵⁾。

1) Y29 : Suminol Fast Yellow 2GP (C.I Acid Yellow 29)

2) Y42 : Suminol Milling Yellow MR (C.I Acid Yellow 42)

3) O56 : Suminol Milling Yellow MR

Suminol Milling Orange SG (C.I Acid Orange 56)

4) SAFFRON : サフラン雌蕊

5) Y38 : Suminol Fast Yellow O (C.I Acid Yellow 38)

標準黄金色は、金沢市のカタニ産業㈱から、金上澄 24K 金箔を購入し、両面テープを用いて台紙に貼り付け、黄金色の標準色とした。標準黄金色は、「GOLD」で示した。



試料 1) Y29



試料 2) Y42



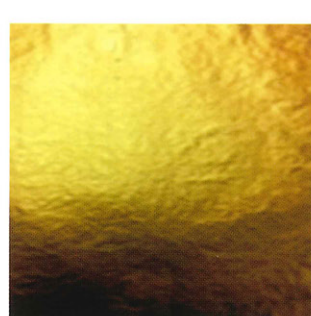
試料 3) O56



試料 4) SAFFRON



試料 5) Y38



試料 GOLD (標準黄金色)

染色した試料布の表面色の測色には、分光測色計（MINOLTA CM-600d）により、 $L^*a^*b^*$ 値を測定した（表 1）。

まず、 a^* 値と b^* 値から、色度図を作図して図 1 に、 L^* 値と C^* 値から色調図を作図して図 2 に示した。

表 1 $L^*a^*b^*$ 値

データ名	$L^*(D65)$	$a^*(D65)$	$b^*(D65)$	C^*
Y29	80.82	-2.45	75.12	75.16
Y42	77.84	6.67	77.51	77.80
O56	76.61	9.75	71.47	72.13
SAFFRON	74.04	16.33	73.13	74.93
Y38	76.74	10.94	77.51	78.28
GOLD	88.73	7.13	37.32	37.99

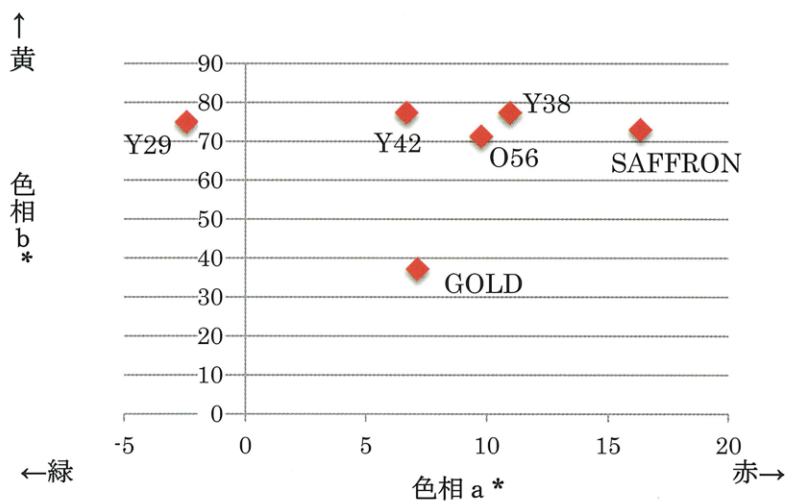


図 1 色度図

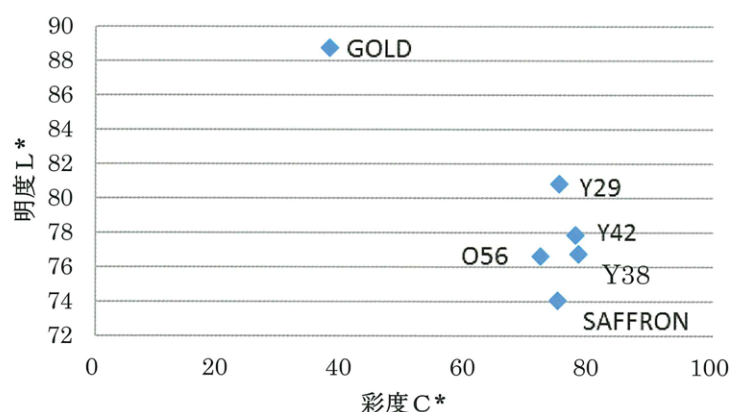


図2 色調図 (L* は明度、C* は彩度に相当する)

2.2. 判定方法

判定は、黄金色に見える、見えない感判定と1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定を実施した。(写真) 判定方法は、5試料を用いてシェッフエの一对比較法により7段階で評価した。一对比較法として、各対の比較で往復比較を行なうことを許したため比較順序は考えず、かつ一人の被験者が全ての比較を行なった。評定法は「非常に見える」「かなり見える」「少し見える」「どちらでもない」「少し見えない」「かなり見えない」「非常に見えない」までの7段階とした。この7段階の判定は、データ分析のため順に3～-3の評点付けした。

黄金色に見える、見えない感判定の被験者は、18歳～22歳の服飾に関係している女性と女子大生、合計47名であった。1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の被験者は、18歳～22歳の服飾に関係している女性と女子大生、合計50名であった。



写真 実験風景

2. 3. 実験方法

実験方法は、黄金色に見える、見えない感判定と1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の2通り行った。1つ目は、黄金色に見える見えない感判定はシェッフエの一対比較法を用いて実験する。2つ目は、標準黄金色の試料（25cm × 25cm）を1分間見てもらい、黄金色を記憶した後、シェッフエの一対比較法を用いて実験する。5種類の試料は、両面テープを用いて台紙に貼り付けた。テーブルの上に試料①、試料②を置き、被験者は試料②に対して試料①の黄金色に見える、見えない感判定を行った。今回行った一対比較では、順序効果を考えないので、判定方法ごとの評価を行う試料の組み合わせは15通りとなる。

- | | |
|-----------------------------|-----|
| 1) サンプル②に比べてサンプル①が「非常に見える」 | +3点 |
| 2) サンプル②に比べてサンプル①が「かなり見える」 | +2点 |
| 3) サンプル②に比べてサンプル①が「少し見える」 | +1点 |
| 4) サンプル②に比べてサンプル①が「どちらでもない」 | 0点 |
| 5) サンプル②に比べてサンプル①が「少し見えない」 | -1点 |
| 6) サンプル②に比べてサンプル①が「かなり見えない」 | -2点 |
| 7) サンプル②に比べてサンプル①が「非常に見えない」 | -3点 |

2. 4. 統計解析

シェッフエの一対比較法を用いて、黄金色感に関する官能評価を行なった結果から、判定方法ごとに芳賀の変法⁶⁾を用い分散分析を行ない、試料の間に被験者が黄金色に見える、見えない感の差を感じたかどうかを検討した。各試料5種類の相対的な黄金色感尺度を示す数値として、この手法のなかで算出される平均嗜好度を用い示した。なお、 t 個の試料を比較し、順序を考えずに各対を n 回ずつ比較した。

$$\text{平均嗜好度} \quad \hat{\alpha}_i = \frac{1}{tn} x_{i..} \quad (1)$$

$$\text{組み合わせの効果} \quad \hat{\gamma}_{ij} = \frac{1}{n} x_{ij.} - (\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j) \quad (2)$$

各効果の平方和は次式により計算した。

$$S_{\alpha} = \frac{1}{tn} \sum_i x_{i..}^2 \quad (3)$$

$$S_{\gamma} = \frac{1}{t} \sum_l \sum_{i>j} x_{ij.}^2 - S_{\alpha} \quad (4)$$

自由度は、主効果 (S_{α}) ; $t-1$, 組み合わせ効果 (S_{γ}) ; $(t-1)(t-2)/2$ とした。

分散分析の結果、主効果が有意になったら、 $(\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j)$ の信頼区間を求め、どの α_i 間に差があるかを確認した。

まず、次式によってヤードスティック Y_ϕ を計算した。

$$Y_\phi = q_\phi \sqrt{\hat{\sigma}^2 / tn} \quad (5)$$

次に、次式によって信頼区間を求めた。

$$\hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j - Y_\phi \leq \alpha_i - \alpha_j \leq \hat{\alpha}_i - \hat{\alpha}_j + Y_\phi \quad (6)$$

3. 実験結果

3.1. 黄金色に見える、見えない感判定と1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の分散分析結果

黄金色に見える、見えない感判定と1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定により得られたデータから、黄金色に見える、見えない感に違いがあるかどうかを確かめるために分散分析を行なった（表2、表3）。その結果、黄金色に見える、見えない感判定の主効果は、黄金色に見える、見えない感判定において高度に1%有意であった。また組み合わせ効果は、黄金色に見える、見えない感判定において有意でなかった。このことから黄金色に見える、見えないに対して人は黄金色に染めた試料からなんらかの影響を受けて判定していることがわかった。1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の主効果は、黄金色に見える、見えない感判定において1%有意であった。また組み合わせ効果は、黄金色に見える、見えない感判定において有意であった。このことから試料の組合せがあるものの黄金色に見える、見えないに対して人は黄金色に染めた試料からなんらかの影響を受けて判定していることがわかった。

表2 黄金色に見える、見えない感判定の主効果、組み合わせ効果のF値
（**は危険率1%で有意を示す。）

	F 値	F _{0.01}
主効果 (S _α)	42.112**	5.63
組み合わせ効果 (S _γ)	3.212	3.69

表3 1分間黄金を見た後の見える、見えない感判定の主効果、組み合わせ効果のF値
（**は危険率1%で有意を示す。）

	F 値	F _{0.01}
主効果 (S _α)	12.520**	5.63
組み合わせ効果 (S _γ)	6.029**	3.69

3. 2. 黄金色に見える、見えない感判定と1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の平均嗜好度の結果

図3に黄金色に見える、見えない感判定と図4に1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の平均嗜好度の結果を示す。横軸は5試料である。縦軸は各黄金色の違いに対する黄金色に見える、見えない感尺度値としての平均嗜好度である。縦軸は「黄金色に見える」、「黄金色に見えない」を使用し、値が1.0に近いほど「黄金色に見える」と感じ、値が-1.0に近いほど「黄金色に見えない」ことを意味している。

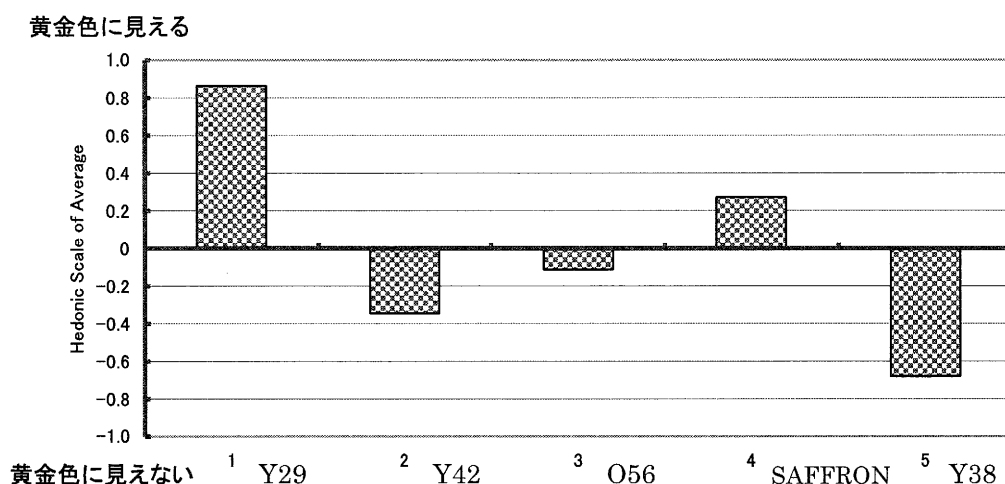


図3 平均嗜好度（黄金色に見える、見えない感判定）

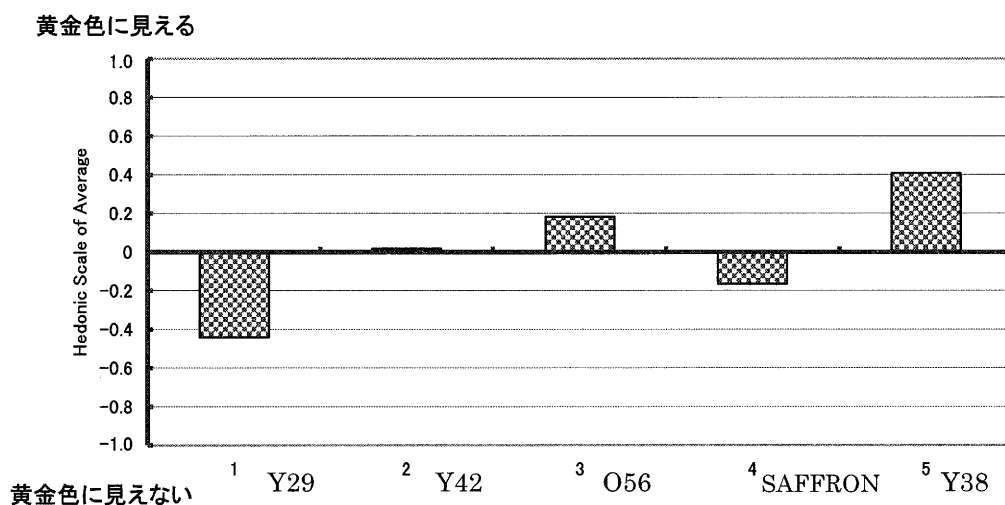


図4 平均嗜好度（1分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定）

黄金色に見える、見えない感判定の各試料は、試料に対して「黄金色に見える、見えない」を感じていた。

試料の Y29、SAFFRAN は、プラス側にあり黄金色に見えると感じ、試料の Y42、O56、Y38はマイナス側にあり黄金色に見えないと感じていた。一番黄金色に見える試料は Y29、次に SAFFRAN であった。黄金色に一番見えない試料は、Y38、次に Y42、次に O56であった。

1 分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の各試料は、試料に対して「黄金色に見える、見えない」を感じていた。

試料の Y42、O56、Y38は、プラス側にあり黄金色に見えると感じ、試料の Y29、SAFFRAN はマイナス側にあり黄金色に見えないと感じていた。一番黄金色に見える試料は Y38、次に O56、次に Y42であった。黄金色に一番見えない試料は Y29、次に SAFFRAN であった。

4. 黄金色に見える、見えない感判定と 1 分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の考察

天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めをした試料は、私達の視覚に影響を及ぼしていることがわかった。このことから視覚による官能検査を用いて黄金色に見える織物は、Y29で染めた試料、次に SAFFRON で染めた試料であった。黄金色に見えない織物は、Y38、Y42、O56で染めた試料であった。一番黄金色に見える Y29の試料は、緑かかった黄、次に、黄金色に見える SAFFRON の試料は、赤みかかった黄で、黄金色に見える試料 2 つとも、標準黄金色とは離れた色相だった。下中氏⁷⁾ は「金色はわずかに赤みのある深い黄色、金のような色」と言われている。南雲氏⁴⁾ は、「金は黄に近い色として感じられ、人を朗らかにする黄の生理的効果も生み出す」と説明している。今回用いた黄金に見える織物は、Y29の緑かかった黄と SAFFRON の赤みかかった黄の結果から下中氏の「赤みのある深い黄」と南雲氏の「金は黄に近い色」という通説を支持する結果となった。この実験では、標準黄金色を見ないで黄金色に見える、見えない感判定を行ったため、被験者の記憶、経験、創造、学習、連想などから評価していた。このことから被験者の評価は「黄金色に見える織物は、黄に近い色と赤みの黄に近い色」の二通りの傾向にわかれると考えられる。人々のイメージする黄金色は、標準黄金色とかなりかけ離れた色を黄金色として認識していることがわかった。

1 分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定では、黄金に見える織物は

Y38で染めた試料、次に O56で染めた試料、次に Y42で染めた試料であった。黄金色に見えない織物は、Y29、SAFFRON で染めた試料であった。黄金色に見える試料は、標準黄金色の GOLD に近い色相であった。色名小事典では「ゴールドを赤みの黄のディープトーンで、やや茶色がかった色の範囲」と説明している³⁾。今回用いた標準黄金色は、赤みの黄のディープトーンに近い色であり、GOLD は赤みの黄に近い色と評価していたことから、被験者は黄金色を別な色に判定するのではなく、標準黄金色の色相に近い色を判別する能力があることがわかった。試料 Y29の緑かかった黄よりは試料 Y38の赤みかかった黄の方が黄金色に見える結果から「ゴールドは赤みの黄」という通説を支持する結果となった。このことから赤みかかった黄が GOLD に近いのは、精神的、生理的な効果を生み出すと考えられる。

以上のことから被験者は、黄金色に見える見えない感判定に比べ、1 分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定の方が、1 分間 GOLD を記憶した経験によって黄金色に見える織物を正確に判別する能力を持っていると考えられる。

色調では、5 試料とも高彩度、中から低明度であった。5 試料に対して標準黄金色は、中彩度高明度であった。標準黄金色（GOLD）の金属特有の全反射の輝きが、ここでは高明度の値を示した。このことから色調は、今回用いた各試料がほぼ同じ色調を示し、標準黄金色との判別に差異が見られるかどうかの評価が難しいことがわかった。

5. 結 論

人々がイメージする黄金色は、どのような染料で染めた織物を黄金色と認識しているのかを視覚による官能検査を用いて検討した。

- 1) 天蚕糸／家蚕糸交織布の黄金染めをした試料は、私達の視覚に影響を及ぼしていることがわかった。このことから黄金色に見える織物は、Y29、SAFFRON で染めた試料であり、黄金色に見えない試料は Y38、Y42、O56 で染めた試料であった。
- 2) 黄金色に見える試料は、黄に近い色と赤みの黄に近い色の二通りの傾向にわかれることがわかった。
- 3) 1 分間標準黄金色を見た後の見える、見えない感判定では、黄金に見える織物は Y38、O56、Y42 で染めた試料であった。黄金色に見えない織物は、Y29、SAFFRON で染めた試料であった。黄金色に見える試料は、標準黄金色の GOLD に近い色相であった。このことから被験者は、黄金色を別な色に判定するのではなく、標準黄金色の色相に近い色を判別する能力があることがわかった。

- 4) 色調は、今回用いた各試料がほぼ同じ色調を示し、標準黄金色との判別に差異が見られるかどうかの評価が難しいことがわかった。

謝 辞

本論文の実験試料提供について、覚誉会繊維染色研究所の所長、麓泉先生に対し厚くお礼申し上げます。

また、本論文の実験を遂行するに当たり、神戸松蔭女子学院大学表美穂氏にご協力を得ましたこと感謝いたします。

引用文献

- 1) 長崎盛輝：色・彩飾の日本史、株式会社淡交社、1990 年
- 2) 相賀徹夫：色の手帳、小学館、1986 年
- 3) 財団法人日本色彩研究所監修：色名小事典、1981 年
- 4) 南雲治嘉：色の新しい捉え方、光文社、2008 年
- 5) 麓泉：天蚕糸と家蚕糸の交織織物を用いた黄金色染めの研究、葆光第 22 号（2011 年）、覚誉会繊維染色研究所、p.39-46
- 6) 芳賀敏郎：Scheffé の方法の変形、日科技連官能検査研究会資料 R-44、1962 年
- 7) 下中直人：日本の色、株式会社平凡社、2006 年

pPDA/pAOC 酸化染料染色系でのケラチン繊維への染料生成挙動

— 反射率曲線および $L^*a^*b^*$ 値による検討 —

上 甲 恭 平

1. 緒 言

通常、テキスタイル用染料による繊維の染色では、数種の染料の組み合わせにより色合わせが行われているが、この場合、減法混色により色が決定される。一方、酸化染料による毛髪のカラーリングでも、数種の酸化染料中間体の組み合わせによって色合わせが行われているが、色合わせに明確な指針はなく、経験に基づき色合わせが行われているのが現状である。

酸化染料による染色は、p-フェニレンジアミンなどのプレカーサー成分とレゾルシンなどのカップラー成分との酸化重合反応により生じる酸化染料によるものである。しかし、この反応は染色条件により影響を受けるたいへん複雑な機構が関係している。そのため、染色された色がこれらの染料中間体のどのような反応および生成染料組成比によるものか等の基礎的知見はほとんど報告されていない。

我々は、ケラチン繊維の酸化染料染色をより正確に把握するために、ケラチン繊維に対する酸化染料染色挙動におよぼす染色条件（染浴 pH、過酸化水素濃度および染色温度など）の影響について、得られた染色布の反射率より求められる K/S 値（染着量）の時間変化から検討し、染色条件によって染着挙動は明らかに異なることを報告してきた。しかしながら、K/S 値は吸着染料の最大吸収波長における値であり、必ずしも染色された繊維の“色”を表しているものではないことがわかってきた。

そこで、染色布の色を表す反射率曲線および反射率より求められる $L^*a^*b^*$ 値を用いて、前報と同様に二環体を生成するパラフェニレンジアミン（pPDA）とパラアミノオルトクレゾール（pAOC）の組み合わせにおける染色試料布の色の变化を調べ、酸化染料の染色挙動におよぼす染色条件の影響について検討するとともに、酸化染料染着機構についても再度考察を加える。

2. 実 験

2.1 試 料

羊毛試料には、1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で処理したメリノ羊毛布帛（水系洗濯用標準梳毛織物；クロック・ベッケルト・ジャパン社製）を用いた。

2.2 試 薬

酸性染料に Orange II を、酸化染料中間体にパラフェニレンジアミン（pPDA）、パラアミノオクトクレゾール（pAOC）を使用した。その他、25%アンモニア水、30%過酸化水素水、リン酸水素二ナトリウム、リン酸、メタノールは市販試薬一級、特級を使用した。

2.3 染料溶液の調整

2.3.1 Orange II 染料溶液

Orange II を 5×10^{-3} mol 精秤し、pH 8 に調整したリン酸バッファーを加えて全容積を 500ml にした。

2.3.2 酸化重合染料溶液

等モル溶解させた pPDA/pAOC 酸化染料溶液を溶液中に存在している酸素により自然酸化させ、析出した結晶をろ過、乾燥させたものを酸化重合染料とした。その結晶染料を所定量精秤し、メタノール 40ml を加えて結晶を溶解させた。溶解後、pH 8 に調整したリン酸バッファーを加えて全容積を 200ml に調整した。

2.3.3 酸化染料溶液

pPDA/pAOC 系いずれの系においてもプレカーサーとカップラーの染料中間体組成比が 1 : 1 ($0.001 \text{ mol} / 0.001 \text{ mol}$) となるよう精秤し、蒸留水で 100ml に調整し、溶解させた。溶解後、所定濃度に調整した過酸化水素水溶液を混合、アンモニア水で pH を調整後、蒸留水で全容積を 200ml に調整した溶液を染色溶液とした。

2.4 染色方法

三角フラスコに染料溶液 25ml を入れ、30℃に温めておいた恒温槽で10分間調温後、沸騰水で膨潤させた羊毛試料布 0.5g を染料溶液に投入、10, 20, 30, 40, 60, 120分静置

状態にて処理した。処理後、試料を取り出し、蒸留水で2回洗浄後、自然乾燥させた。

2. 5 染色試料布表面反射率測定

同時測光方式分光式色差計 SQ-2000（日本電色工業株式会社）を用いて染色試料布表面の反射率を測定した。さらに、反射率より CIE $L^*a^*b^*$ 値を算出した。

3. 結 果

3. 1 非酸化型染料染色布の色変化

染色羊毛布の反射率曲線およびそれより求めた $L^*a^*b^*$ 値が、染色時間に対する変化挙動に関する基本的知見を得るため、分子量の小さい代表的酸性染料である Orange II と予め溶液中で pPDA と pAOC を酸化重合させて得られる pPDA/pAOC 酸化重合染料を用いて実験を行った。

3. 1. 1 Orange II による染色

図1に染料濃度 1×10^{-2} mol/L、pH 8 に調整した Orange II 染料溶液で、30℃ 所定時間染色した染色布の反射率曲線を示した。

得られた染色布の反射率曲線は、580nm 以上では染色時間にかかわらず一定の反射率を示し、580nm 以下では時間とともに Orange II による吸収が現れ、520nm 付近にピークを持つ曲線となっている。

図2は、染色布の反射率曲線より求めた染色時間毎の色度および色調を色度図 (a^*, b^*) および色調図 (L^*, C^*) で示したものである。

まず、色度図であるが、色度図の原点 (0, 0) と10分処理布および120分処理布とを結ぶ直線はずれており、若干色相に差が認められる。これは基質である羊毛試料布が着色しているためである。そ

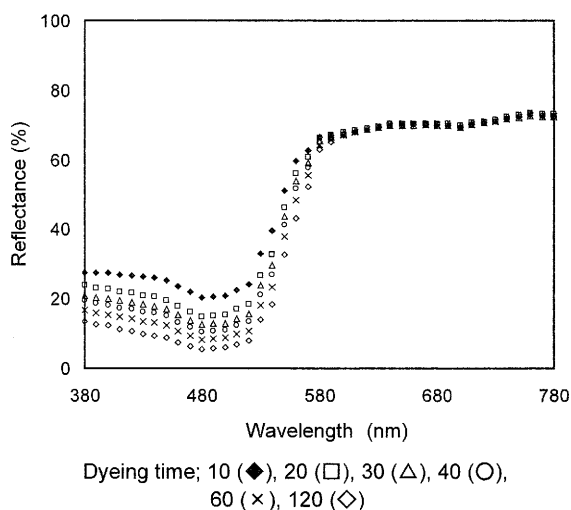


図1 Orange II で所定時間染色した羊毛布の反射率曲線
[染色条件：染料濃度； 1×10^{-2} mol/L、pH 8、染色温度；30℃、浴比；1：50、染色時間；10, 20, 30, 40, 60, 120分]

こで、未染色羊毛布の色度値（-1.6, 8.2）を基準として各染色布の色度値との関係をみると、各染色布の色度値は未染色布のそれから一定方向に直線関係を保ちながら大きくなることが確認できる。一方、色調図でも、色度図と同様に各染色布の色調値は未染色布の色調値（84.6, 8.3）から直線関係を保ちながら変化している。

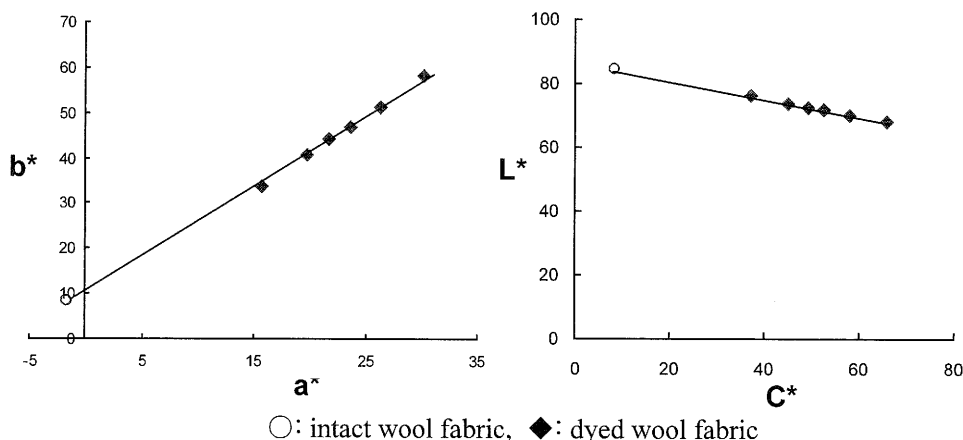


図2 Orange IIで所定時間染色した羊毛布の色度図(a^* , b^*)と色調図(L^* , C^*)
[染色条件：染料濃度； 1×10^{-2} mol/L、pH；8、染色温度；30℃、浴比；1：50、染色時間；10, 20, 30, 40, 60, 120分]

このように、Orange IIによる羊毛繊維の染色では、未染色布の色度値および色調値からある一定の関係を保ちながら色が加算されるような色変化が生じるようである。すなわち、染色時間とともに彩度が高く明度も低下し、色あざやかな濃い色へと変化していると読み取ることができる。

3. 1. 2 酸化重合染料による染色

次に、pPDA/pAOC酸化重合染料での染色における染色布の色変化について検討した。図3に酸化重合染料濃度 1×10^{-3} mol/Lおよび 1×10^{-4} mol/L、pH8.4としたpPDA/pAOC酸化重合

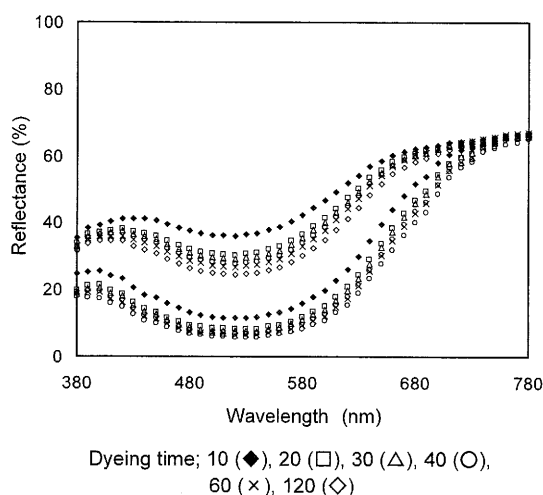


図3 pPDA/pAOC酸化重合染料で所定時間染色した羊毛布の反射率曲線
[染色条件：染料濃度； 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} mol/L、メタノー；20% w/w、pH；8.4、染色温度；30℃、浴比；1：50]

染料溶液で染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を示した。

pPDA/pAOC 酸化重合染料による染色布は、低濃度 (1×10^{-4} mol/L) での染色では 680nm 以上で未染色布と同じ反射率を示し、680nm 以下で吸収が現れ、520nm 付近にピークを持つ比較的ブロードな曲線が得られた。さらに、染料濃度が 1×10^{-3} mol/L での染色では、 1×10^{-4} mol/L の曲線と比べ 600nm ~ 700nm 域での反射率が低下した曲線となっている。このことから、酸化重合染料は染浴染料濃度によって繊維内での染着状態が若干異なるものと考えられる。

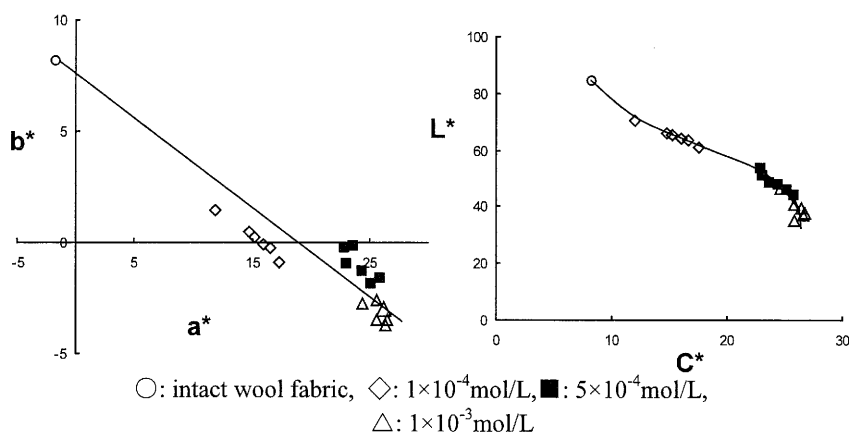


図4 pPDA/pAOC 酸化重合染料で所定時間染色した羊毛布の色度図(a^* , b^*)と色調図(L^* , C^*)

[染色条件: 染料濃度: 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} mol/L、メタノー; 20% w/w、pH: 8.4、染色温度: 30℃、浴比: 1: 50、染色時間: 10, 20, 30, 40, 60, 120分]

次に、この反射率から算出された色度図および色調図を図4に示した。この図には、染料濃度 1×10^{-4} mol/L、 5×10^{-4} mol/L、 1×10^{-3} mol/L で染色した結果を併記した。

pPDA/pAOC 酸化重合染料での染色では、Orange II での染色の場合と同様に、濃度の低い 1×10^{-4} mol/L では染色時間とともに直線的に色度値は大きくなっているが、濃度が 5×10^{-4} mol/L、 1×10^{-3} mol/L では、染色初期より染色時間変化にともなう色度に顕著な変化はみられず、 5×10^{-4} mol/L では色度値 (25, -1)、 1×10^{-3} mol/L では色度値 (25, -4) 付近の値となっている。

さらに、色調図であるが、 1×10^{-4} mol/L で初期にずれがみられるが、 1×10^{-4} mol/L、 5×10^{-4} mol/L で染色した染色布の値はほぼ同一直線上で変化し、 C^* : 25付近までは彩度が増加する。しかし、 5×10^{-4} mol/L での染色時間が長くなった場合や 1×10^{-3} mol/L で染色した染色布では、 C^* : 25 以上彩度が増加することはなく、明度のみの低下が

認められた。

以上のように、pPDA/pAOC 酸化重合染料による染色では、染料濃度の低い場合は、OrangeII による染色と同様の傾向がみられたものの、染色溶液濃度が高い系での染色では、染色時間にかかわらず彩度がほとんど変化せず、明度のみが低下する色変化が確認できた。なお、この色調変化は、反射率曲線で見られた 600nm～700nm 域での反射率の低下に対応しているものと考えられる。

3. 2 酸化染料染色布の色変化

3. 2. 1 過酸化水素濃度の影響

続いて、過酸化水素添加酸化染料染色法による染色布の色変化について、まず、過酸化水素添加濃度の影響について検討した。図 5 は染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L、pH10 として、過酸化水素を無添加、5 ml/L、30 ml/L 添加した系で染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を示した。

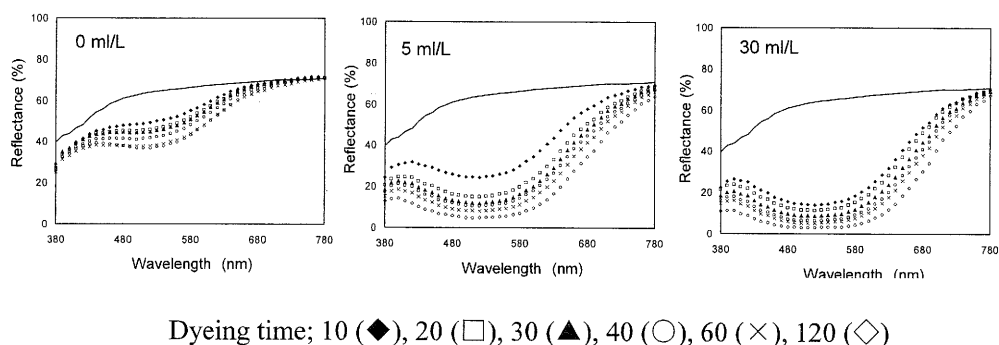


図 5 過酸化水素 (H_2O_2) 濃度の異なる pPDA/pAOC/ H_2O_2 染色系での、所定時間染色した羊毛布の反射率曲線（実線は未染色布の反射率曲線）

[染色条件：染料濃度： 5×10^{-3} mol/L、pH：10、染色温度：30℃、浴比：1：50]

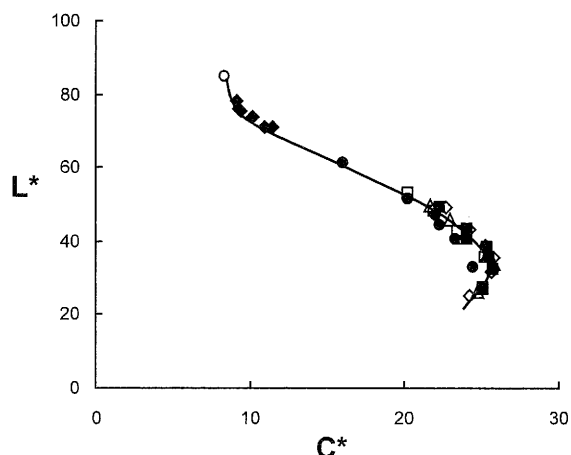
まず、過酸化水素無添加系で得られた曲線は、低濃度の酸化重合染料で染色した場合の曲線と類似している。それに対して、過酸化水素を 5 ml/L 添加した系では、染色時間とともに、無添加では見られなかった 400nm 以下および 680nm 以上での反射率の低下を含め全波長域に渡って反射率の低下が見られる。

図には 30ml/L の結果も (30ml/L 以上では反射率曲線はほとんど変わらなかった) を示したが、この曲線と 5 ml/L 添加のそれとを比較すると異なっているように見える。しかし、よく観察すると反射率曲線の形は変わらないと言える。この原因は、

過酸化水素濃度が高くなると染色速度が速まり、その結果染着量が高くなり染色時間による反射率の差が少なくなったためである。

次に、これらの反射率より算出した染色時間毎の色度および色調を色度図（省略）および色調図で図6に示した。

図から明らかなように、pPDA/pAOC 酸化重合染料染色の色調変化曲線と比べて低明度側での変化が起こっていることが確認できるが、全体としてはほぼ同様の变化曲線を描いている。しかし、過酸化水素濃度が30ml/L 以上での染色時間が長くなると明度 (L^*) 低下だけでなく、彩度 (C^*) 低下も起こっていることがわかる。この色調変化は酸化重合染料染色では見られない変化であり、過酸化水素添加系染色布の反射率曲線で見られた全波長域での反射率の低下が原因するものと考えられる。



○: intact wool fabric,
H₂O₂ added; ◆: 0 ml/L, ●: 5 ml/L, □: 15 ml/L,
▲: 30 ml/L, ◇: 60 ml/L,

図6 過酸化水素(H₂O₂)濃度の異なる pPDA/pAOC/H₂O₂染色系での、pH10にて所定時間染色した羊毛布の色調図 (L^* , C^*)
[染色条件: 染料濃度; 1×10^{-2} mol/L、pH; 8、染色温度; 30℃、浴比; 1: 50、染色時間; 10, 20, 30, 40, 60, 120分]

3. 2. 2 pHの影響

次に、染浴の pH を変化させて染色した場合の色変化について検討した。図7に染料中間体濃度 5×10^{-3} mol/L、H₂O₂ 濃度 90ml/L、染色温度 30℃として、pH を 8 および10と変化させて染色した染色布の染色時間毎の反射率曲線を示した。

図から明らかなように染浴 pH によって反射率曲線は異なっている。pPDA/pAOC 酸化重合染料染色布の反射率曲線と比較すると、pH10 でのそれが最も近く、pH が低くなるほどその違いが明らかになっている。この明白な違いは、680nm 以上の長波長域の反射率の低下に見られる。

次に、各染色布の色度および色調変化を求め図8に示した。まず、色度図であるが、pH10 および9での染色布の色度は、pPDA/pAOC 酸化重合染料染色布と同様に色

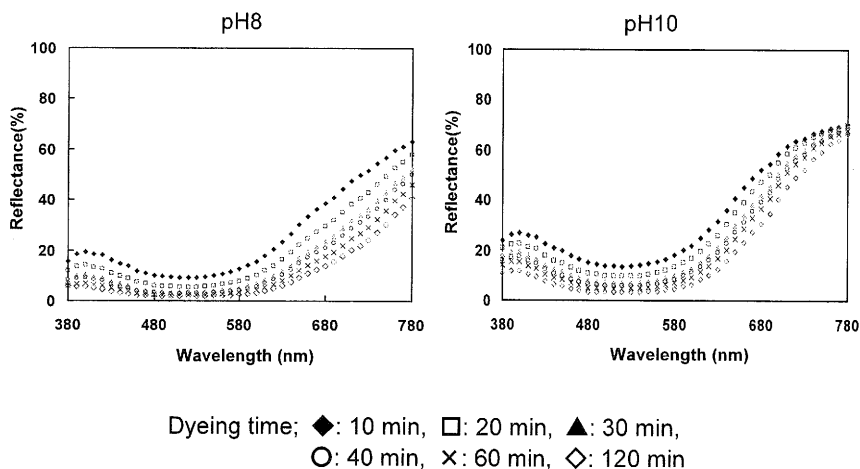


図7 pPDA/pAOC/H₂O₂染色系での、pH 8 および10における所定染色時間染色布の反射率曲線
[染色条件：染料濃度； 5×10^{-3} mol/L、H₂O₂ 添加量；90 ml/L、染色温度；30℃、浴比；1：50]

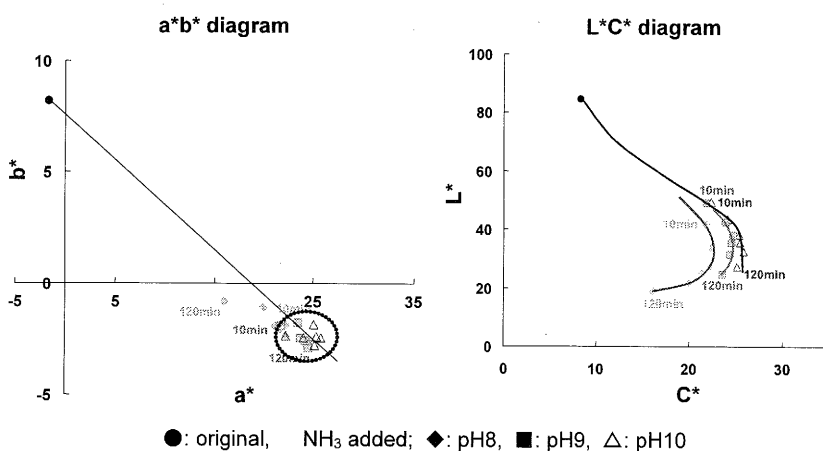


図8 pPDA/pAOC/H₂O₂ 染色系での、pH 8, 9, 10における所定染色時間染色布の色度図(a*, b*)と色調図(L*, C*)
[染色条件：染料濃度； 5×10^{-3} mol/L、H₂O₂ 添加量；90 ml/L、染色温度；30℃、浴比；1：50]

度(25, -4)付近に固まり、pH 8での染色布では、長時間(60分、120分)染色処理布の値は原点寄りに変化した。これらの現象は色調図においてより明確に現れ、色度が一定値に固まったpH10では、未処理布からの直線から明度が低下するように変化し、pH 8においては染色時間の増大とともに明度の低下のみならず無彩色方向への

彩度の低下も認められた。

以上のように、染浴 pH は染色布を異なった色に染色しており、プレカーサーとカップラーのカップリング反応による酸化染料の染着以外の何らかの反応が平行して起こっていると考えざるを得ない。このことについては後ほど考察したい。

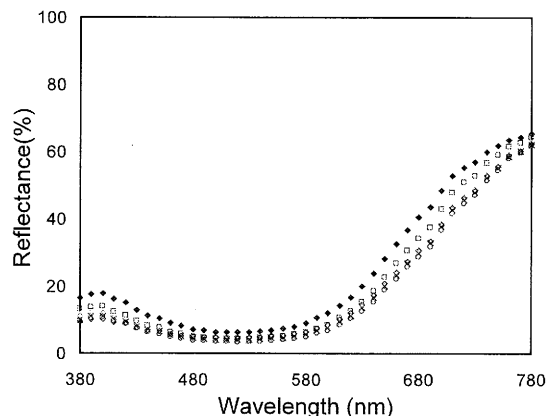
3. 2. 3 温度の影響

続いて、染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90ml/L、pH10 として染色温度を 50°C で染色した pPDA/pAOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の反射率曲線を図 9 に示す。

この結果を図 7 に示した 90ml/L の曲線と比べると、両染色系ともに曲線の形状はほとんど変わらず、染色温度は染色布の色には影響を及ぼしていないことがわかる。ただし、 30°C と比べ重合反応速度が速く 10 分ではほぼ飽和に達し、時間が長くなるに従って重合反応あるいは染着過程で生成した酸化染料が分解されて全波長域の反射が増加するようである。

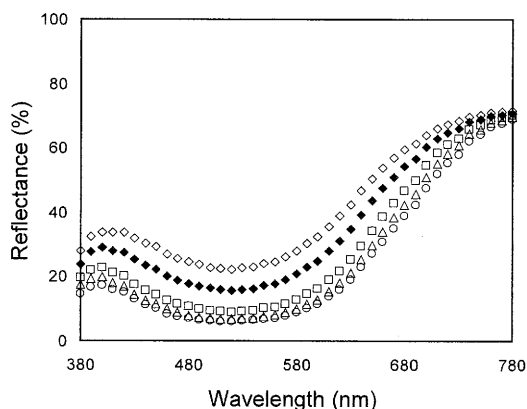
3. 2. 4 浴比の影響

最後に、浴比条件の影響について、図 10 に染料中間体濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 濃度 90ml/L、染色温度 30°C で pH10 として、浴比 1 : 4 で染色した pPDA/pAOC/ H_2O_2 酸化染料染色布の



Dyeing time ; 10 (◆), 20 (□), 30 (▲),
40 (○), 60 (×), 120 (◇)

図 9 pPDA/pAOC/ H_2O_2 染色系での、染色温度 50°C にて所定染色時間染色布の反射率曲線
[染色条件：染料濃度； $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 添加量；90ml/L、浴 pH；10、浴比；1 : 50]



Dyeing time ; 10 (◆), 20 (□), 30 (▲),
40 (○), 60 (×), 120 (◇)

図 10 pPDA/pAOC/ H_2O_2 染色系での、浴比 1 : 4 にて所定染色時間染色布の反射率曲線
[染色条件：染料濃度； $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 H_2O_2 添加量；90ml/L、浴 pH；10、染色温度； 30°C]

反射率曲線を示した。

浴比 1 : 4 で染色した pPDA/pAOC/H₂O₂ 酸化重合染料染色布の反射率曲線は、1 : 50 で染色した染色布のそれ（図 7）とほとんど変わらなかったことから、浴比にかかわらず pPDA/pAOC のカップリング反応以外の反応も同時に進行しているものと考えられた。

4. 考 察

本研究で特筆すべきことは、「繊維表面/溶液界面層での反応では、溶液中では起こらない酸化重合反応が起こり、二環体酸化染料以外の染料が生成している。」現象である。ここでは、この現象の原因について考察する。

現時点で考えられる原因となる酸化染料には、プレカーサーである pPDA の自己重合酸化染料がある。そこで、この pPDA の自己重合酸化染料の寄与について検討した。プレカーサー成分の自己酸化重合化合物であるが、図11に pPDA/H₂O₂ 染色系により 30℃、pH 8 および 10 で染色した染色布の反射率曲線を示した。この図から明らかのように、pPDA/H₂O₂ 染色系については、いずれの pH においても自己酸化重合反応するようであり、明確なピークを持たないブロードな曲線を描いた。しかし、pH 8 と 10 での反射率曲線の形状は異なっている。この曲線の差異は 680nm 以上の反射率にあるが、この差異は、図11に示した pPDA/pAOC/H₂O₂ 染色系での pH 8 と 10 での差異とほぼ一致している（この現象については現在検討中であり、別の機会に

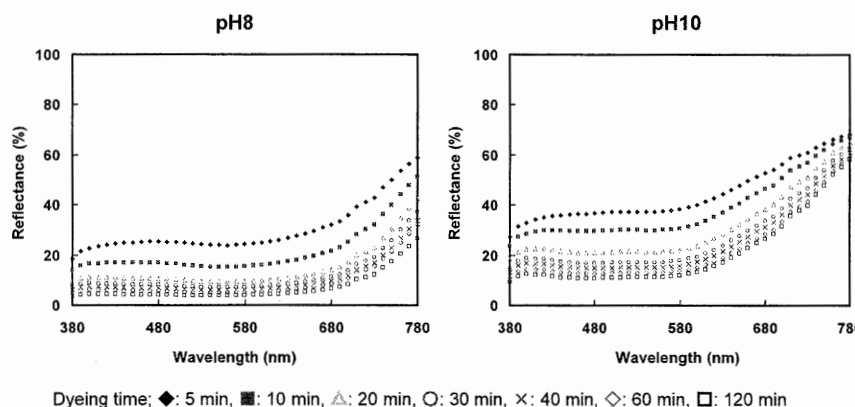


図11 pPDA/H₂O₂ 染色系での、pH 8 および 10 における所定染色時間染色布の反射率曲線

[染色条件：染料濃度； 5×10^{-3} mol/L、H₂O₂ 添加量；90ml/L、
染色温度；30℃、浴比；1 : 50]

考察を加えたい)。これらのことから、pPDA/pAOC/H₂O₂ 染色系では、二環体酸化染料以外にプレカーサーの自己酸化重合染料が染着していると考えることができる。

我々は酸化染料中間体/H₂O₂ 染色系によるケラチン繊維の染色機構における酸化重合反応は溶液/繊維界面（繊維表面（水力学的）境界層（繊維表面構成分子との相互作用により運動が制約された水分子層）で起こることを報告してきた。したがって、本実験結果は、繊維表面境界層での酸化重合反応では、これまでプレカーサー/カップラー/H₂O₂ 混合溶液中（pH 8～10）ではほとんど反応しないとされてきたプレカーサーの自己酸化重合反応が起こっていることを示すものである。

もし、このようにプレカーサーが自己酸化重合反応するのであれば、この反応は繊維表面への酸化染料中間体の吸着挙動と境界層での pH とによって支配されていることになる。言い換えれば、繊維表面に吸着するプレカーサーとカップラーの組成比を変えると、反応により生じる酸化染料組成比も変わり、染色布の反射率曲線も変わることになる。ここで、このことを確認するためにプレカーサー/カップラー組成比のみを変え、その他の条件は図 3 と同様にして染色を試みた。

ここでは、pH10において pPDA の自己酸化重合反応が優先するように pPDA : pAOC = 4 : 1 として染色を行った。結果を図12に示したが、予想通り pH10でも、図から明らかなように60分以上で 680nm 以上の反射率の低下が認められ、pH 8（図 7）と同様の pPDA の自己酸化重合化合物が生成していることが示された。以上のように、繊維表面境界層では溶液 pH が 8 から10の範囲であってもプレカーサーの自己重合反応がプレカーサー混合組成に応じて生じることが確かめられた。

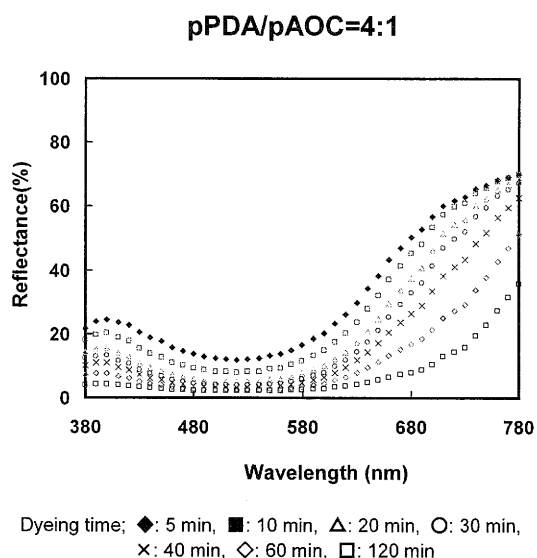


図12 pPDA/pAOC/H₂O₂ (混合比4 : 1) 染色系での、pH10における所定染色時間染色布の反射率曲線

[染色条件：染料濃度； 5×10^{-3} mol/L、
H₂O₂ 添加量；90ml/L、
染色温度；30℃、浴比；1 : 50]

5. 結 論

ケラチン繊維の酸化染料の染着挙動を明らかにすることを目的として、反射率曲線および反射率より求められる $L^*a^*b^*$ 表色値を用いて、溶液中では二環体酸化重合染料のみを生成する pPDA/pAOC/H₂O₂ 酸化染色系により染色した羊毛布の色変化におよぼす染色条件の影響について検討した。

その結果、染浴 pH によって染色布の反射率曲線の形が異なることを見いだした。この反射率曲線の差異は長波長域の反射率に認められたが、検討の結果、長波長域の反射率の低下は溶液中では反応しないとされてきたプレカーサーの自己酸化重合染料の染着によるものであることが確認された。特に、染色系の pH が低くなるほど自己重合酸化染料の染着比率が増大した。

以上のことから、溶液 pH 8～10 の範囲のプレカーサー/カップラー/H₂O₂ 混合溶液中ではほとんど反応しないとされてきたプレカーサーの自己酸化重合反応が、繊維表面境界層での酸化重合反応では起こることが判明した。さらに、この反応は酸化反応の進行にともなう境界層溶液の pH 変動に依存するものと推察された。

参考文献

- K.Joko, S.Kuwabara, Y.Yoshikatsu, and K.Sakata, *Seni-Gakkaishi*, **63**, 205-211 (2007).
- N.Nerenz, P.Huppmann, and K. Schrader, *Alured's Cosmetics & Toiletries magazine*, **116**, 55-59 (2001).
- M.Scalzo, M.Strati, M.A.Casadei, F.Cerreto, and S.Cesa, *J.cosmet. Sci.*, **60**, 429-436 (2009).
- J.F.Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **35**, 297-310 (1984).
- K.C.Brown, and J.F.Corbett, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **30**, 191-211 (1979).
- Y.F.Feng and A.Chan, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **45**, 299-308 (1994).
- T.Vickerstaff, "Physicalchemistry of Dyeing" 2nd. Oliver and Boyd, London, 183 (1954).
- K.Joko, Y.Yoshikatsu, and K.Sakata, *Seni-Gakkaishi*, **66**, 87-92 (2010).
- J.F.Corbett, *Proc. Joint Conf. Cosmet. Sci.*, 159-178 (1968).
- J.F.Corbett, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **20**, 253-263 (1969).

カルミン酸染色におよぼす前処理剤の影響

— 豆汁とキトサンによる染着性の一考察 —

坂 田 佳 子

1. 緒 言

天然染料の染色において、絹・羊毛のたんぱく質繊維に比べセルロース繊維への染着性が劣ることが知られている。そのため、天然染料の染色においてセルロース繊維への染着性の向上を図ることを目的に、古来、日本においては布に豆汁（「ご」ともいう）を付着させる伝統的方法が染色に用いられた。とくに型染めには欠かせないので、豆汁を引くことにより絹と同じように染色できると云われている¹⁾。

大豆は、構成成分の中でもたんぱく質を約 35 % と最も多く含んでおり、大豆たんぱく質は数種のアミノ酸から作られる天然のポリペプチドである。すなわち、豆汁処理はたんぱく質成分を繊維表面に吸着させることにより、染料と結合し定着を促す方法として有効な前処理と考えられる。とりわけ、綿布は天然染料に対しては結合力が弱いため、ポリペプチド由来のアミノ基 ($-NH_2$) の付加に伴うイオン結合の寄与により絹や羊毛の表面濃度に近づくことが期待できる。しかし、この処理により綿の染着性がどの程度向上するのか、また、繊維内に元々アミノ基を有し天然染料の染着性が良好な絹や羊毛における効果について詳細な報告は見当たらない。

本研究では、綿および絹の染色におよぼす前処理剤の影響について新たな知見を得ることを目的として、豆汁と同時に、ヘアケアや化粧品関連、食品関係などの各分野で注目されている天然の高分子であるキトサンを用い比較を行った。キチン・キトサンはいずれも昆虫・甲殻類・無脊椎動物の外骨格を構成している多糖類で、とくにエビやカニの甲殻に多く含まれている。キトサンはキチンを脱ア

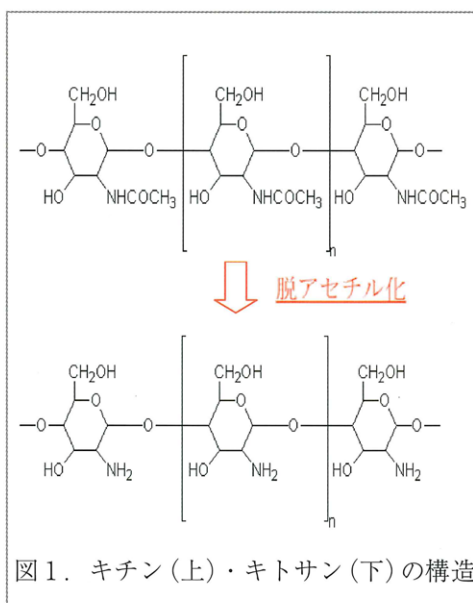
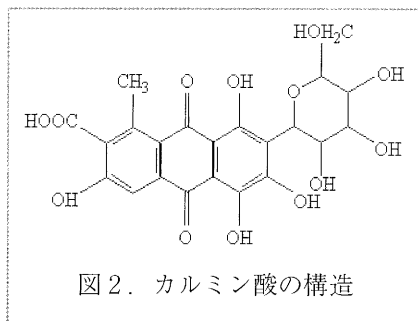


図 1. キチン (上)・キトサン (下) の構造

セチル化処理することにより親水性となるが、通常は10～20%のキチンを含んでいる²⁾。今までに、加古らは、家蚕絹織物にキトサンを付着させ、酸性染料や直接染料の染着性が向上することを報告³⁻⁵⁾しているが、綿についての検討は行われていない。

実験では、天然染料のモデルとしてコチニール色素のカルミン酸を使用し、染色における2種の処理剤の染着性への影響について、染色布の表面反射率から求めた染料表面濃度(K/S値)をもとに検討した。



2. 実 験

2.1 試 料

絹（紬9号）と綿（タッサー）は市販品（田中直 染料店）をそのまま使用した。

2.2 試 薬

染料はカルミン酸（東京化成 製）、処理剤はキトサン（東京化成 製）と市販の乾燥大豆（国産）を使用した。各染浴のpH調整にはMcIlvaine Bufferを使用した。その他、酢酸や硫酸アルミニウムなど実験に用いた試薬はいずれも1級あるいは特級を使用した。

2.3 前処理方法

キトサン処理

キトサン30gをpH3に酢酸で調製した水3Lを加え24hr攪拌溶解した。各試料を処理液に浴比1：50、常温、1hr浸漬後、マングルで2倍量に絞り、80℃で15min熱処理した。

豆汁処理

文献方法⁶⁾に則り、乾燥大豆100gを一晩水に浸漬後、ミキサーに水切り大豆と蒸留水2.5ℓを入れ、十分攪拌後ろ別した。得られた豆汁を用いて、各試料を浴比1：80、常温、1hr浸漬後、キトサン同様に熱処理した。

2.4 染色および媒染方法

染 色

pH3, 5, 7に調製したMcIlvaine Bufferの各溶液15mlと蒸留水25mlを合わせた

膨潤液に試料を常温で30分浸漬した。染液はカルミン酸を用いて pH 3, 5, 7 に調製した McIlvaine Buffer を全量の 1/3 加えて各溶液を調製した（濃度： 6.0×10^{-4} mol/L）。各試料を三角フラスコに入れ恒温槽、または恒温染色機で浴比 = 1 : 100、温度 40℃ および 70℃ で 60min 振とう染色した。染色後は、染浴と同じ pH 溶液中で 2 回洗浄後、ろ紙上で自然乾燥した。

媒 染

〔先媒染〕：未処理試料およびキトサンおよび豆汁処理試料を pH 5 に調製した硫酸アルミニウムカリウム溶液（ 4.0×10^{-3} mol/L）に、浴比 1 : 30、常温、1 hr 浸漬後、自然乾燥した。

〔後媒染〕：染色後の各試料を pH 5 に調製した硫酸アルミニウムカリウム溶液（ 4.0×10^{-3} mol/L）に浴比 1 : 30 で、常温、1 hr 浸漬後、自然乾燥した。

2.5 色素溶液の吸収スペクトルおよび染色布の表面反射率の測定

染色前後の染浴の吸収スペクトルは分光光度計（㈱日立, U2010）で測定した。また、染色布は、同時測光方式分光測色計（㈱日本電色, SQ-2000）を使用して表面反射率の測定を行い、Kubelka-Munk 関数により得られた染料表面濃度 (K/S 値) を求めた。

3. 結果と考察

3.1 豆汁、キトサン処理布の染着性に及ぼす染浴 pH の影響

染色前に、処理による表面色への影響を見るため、キトサンと豆汁処理布の表面反射率を測定した。綿、絹ともに豆汁処理布の反射率は、キトサンに比べ短波長側（380～460nm）で若干低下するものの、その差は小さく処理剤の表面色に与える影響はほとんどないことを確認した。

最初に、カルミン酸染色における豆汁、キトサン処理綿布と絹布に対する染浴 pH の影響について調べた。豆汁処理結果を図 3. (a), (b) の K/S- λ 曲線に示す。いずれの試料においても、未処理よりも豆汁処理の K/S 値は高くなり染着量が増加している。また、染浴 pH では各試料とも pH 3 のとき最も K/S 値が高く、pH が高くなるに従いカルミン酸のピーク波長 (500nm) は長波長シフトしながら K/S 値は低下した。これにより、処理による繊維表面の豆汁成分のアミノ基 ($-\text{NH}^{3+}$) とカルミン酸のカルボキシル基 ($-\text{COO}^-$) のイオン結合により綿、絹ともに処理後の染着性が増加したことは明らかである。

ここで、pH 3 における未処理と処理布の K/S- λ 曲線の K/S 値 (500nm) の増加率は綿では約 1.36 倍、絹では 1.72 倍と絹の方にやや高い効果が認められるが、綿の K/S 値は

最大でも0.26程度で、絹のほぼ1/6である。これは、綿の場合はカルミン酸とイオン結合する官能基がなく、カルミン酸の吸着は水素結合などの弱い物理的結合力が主となるために表面濃度は淡色であるが、処理により繊維表面にアミノ基が付加され染色性の増大に繋がっていることがわかる。なお、pHが高くなるとピーク波長が長波長シフトするのは前報でも述べたようにカルミン酸構造中の水酸基の解離による影響と見做される。

続いて、図4.(a),(b)のキトサン処理の結果を見ると、豆汁処理同様に綿、絹ともに染色性は増加し、元々染料と相性の良い絹のK/S値が高い。しかし、処理綿布のK/S値(500nm)の増加率では、絹の1.5倍に対し約4倍となり、豆汁処理の増加率と比べはるかに高くなった。また、絹は豆汁処理よりもK/S値、増加率ともに少し低下

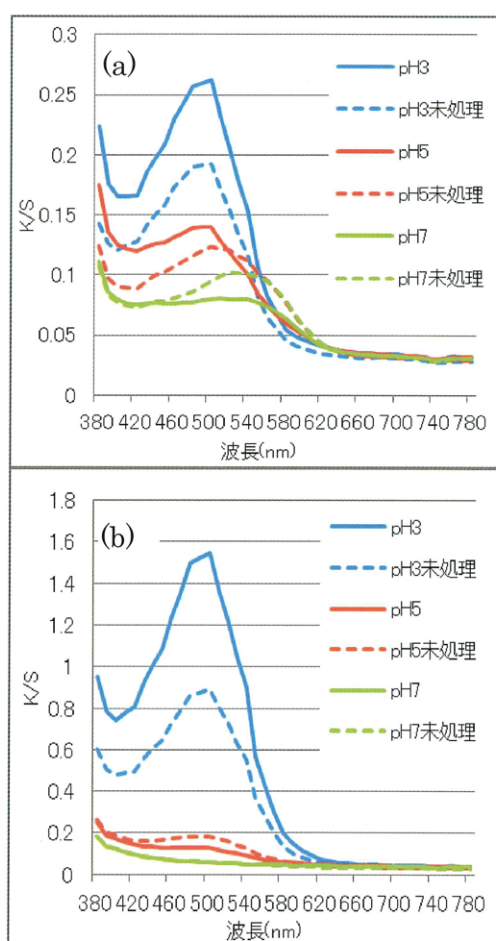


図3 豆汁処理布の染浴 pH による影響
[綿(a), 絹(b)], 濃度: 6×10^{-4} mol/L、
40℃, 60min

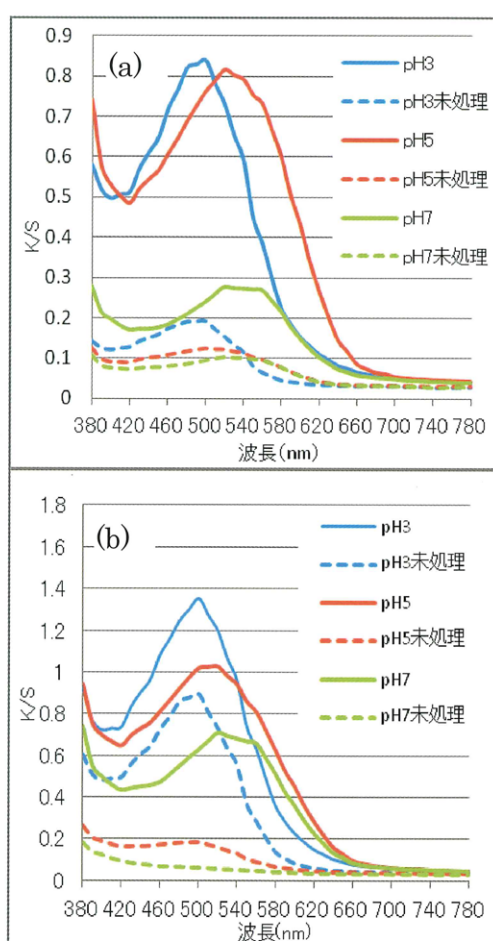


図4 キトサン処理布の染浴 pH による影響
[綿(a), 絹(b)], 濃度: 6×10^{-4} mol/L、
40℃, 60min

を示した。このように綿に対しては豆汁よりもキトサン処理の染着性の方が大きく増加するのは、綿の主成分であるセルロースとキトサンの構造が類似しているため綿はキトサンと直接的な結合により比較的容易に吸着するが、絹の場合は豆汁よりも若干吸着しにくいことが考えられる。それを確認するため、各試料のキトサン処理前後の重量から求めた収着率は、絹(0.97%)<綿(1.75%)と綿は絹よりも高くなり、染着量の増加を裏付けている。しかし、豆汁処理の収着率については、キトサン同様に測定を行ったが、有意なデータを得られなかった。

3.2 豆汁、キトサン処理布の染着性に及ぼす温度の影響

次に、豆汁およびキトサン処理布の染色温度の影響について検討した。図5.(a),(b)

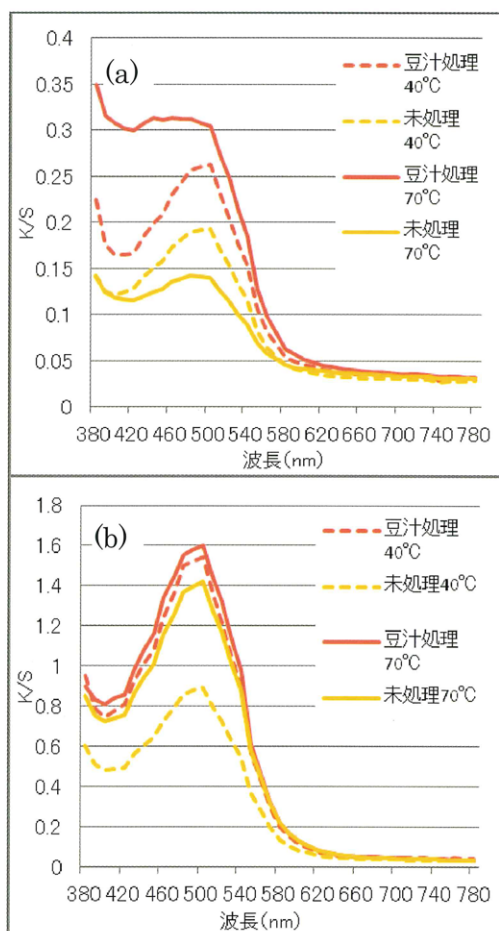


図5 豆汁処理布の染浴温度による影響
[綿(a), 絹(b)], 濃度: 6×10^{-4} mol/L、
40°C、70°C、60 min

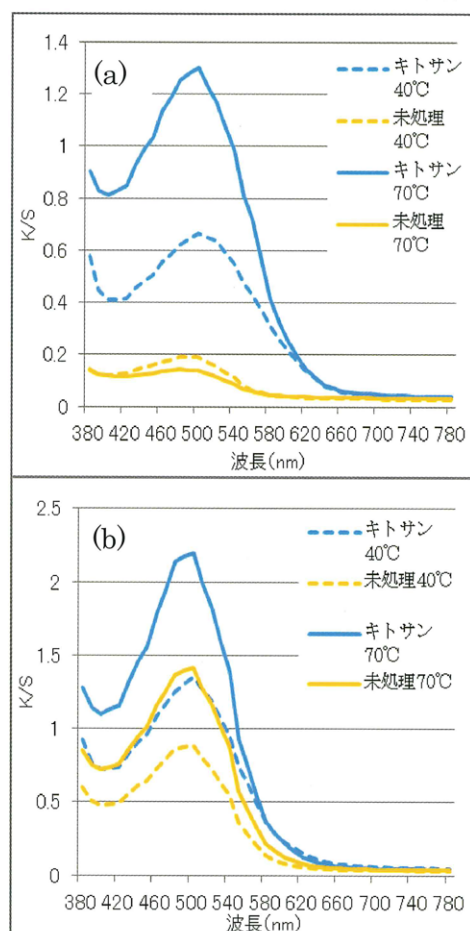


図6 キトサン処理布の染浴温度による影響
[綿(a), 絹(b)], 濃度: 6×10^{-4} mol/L、
40°C、70°C、60 min

中に綿と絹の豆汁処理 40℃と 70℃の K/S- λ 曲線を示す。図から明らかなように綿は 40℃より 70℃の K/S 値が増加し染着性の向上が認められるが、70℃では、500nm の吸収ピークが消えて色目が黄褐色に変化しており、たんぱく質の変性による影響が認められる。一方、絹の場合は 40℃と 70℃の K/S 値 (500nm) にほとんど差がないが、処理布の K/S 値 (500nm) の増加率は 40℃で 1.72 倍、70℃では 1.1 倍と低下しており、加温効果は示されず、また、綿のように加温による色目の変化もなかった。このように絹の豆汁処理の加温効果が現れなかった理由としては、絹に対するカルミン酸の染着挙動として、加温により水分子の結合が弱まり、一旦吸収された繊維表面のカルミン酸の染浴中への吐き出しが影響していることも考えられる⁷⁾。

続いて、キトサン処理布の温度の影響について図 6. (a), (b) に K/S- λ 曲線を示す。

綿、絹ともに 40℃より 70℃の方に高い染着性の向上が認められ、豆汁-綿に見られた色目の変化も表われなかった。また、加温により綿は吸収ピーク波長の K/S 値は約 2 倍、絹もほぼ同様に増加しているが、未処理布との増加率に注目すると綿は 40℃ (3.25 倍) < 70℃ (9.28 倍)、絹は 70℃ (1.57 倍) < 40℃ (1.62 倍) となり、キトサン処理では明らかに綿に効果が認められた。

3.3 豆汁、キトサン処理布の染着性に及ぼすアルミ媒染の影響

カルミン酸の染色では、通常アルミ先媒染で紫味の赤色が得られ、染着性の向上に繋がることが知られている。本実験において、2 種の処理の中で効果が大きいと考えられるキトサン処理布におけるアルミ先媒染について検討した。結果を図 7. (a), (b) に示す。まず、基本となる未処理布の場合のアルミ媒染の K/S- λ 曲線について見ると、綿は K/S 値が極めて低くほとんど差がないが、絹は若干 K/S 値の増加を認めた。続いて、キトサン

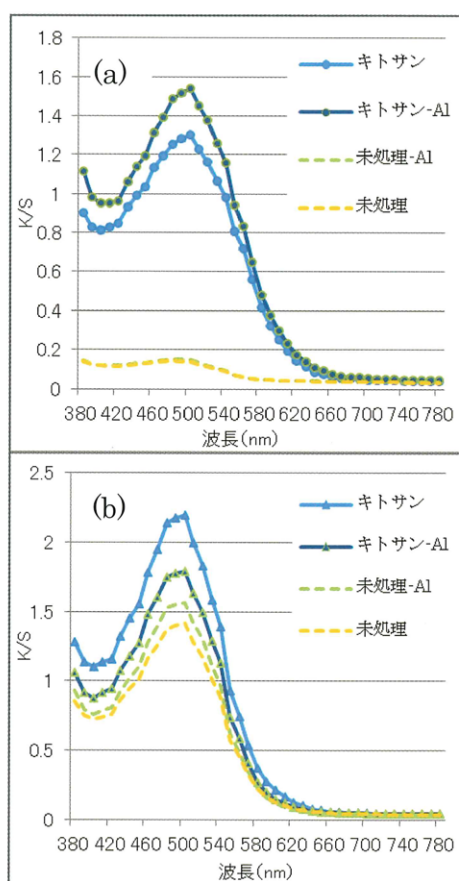


図 7 キトサン処理布のアルミ先媒染の影響
[綿 (a), 絹 (b)] pH3、70℃、60min、
濃度： 6×10^{-4} mol/L

処理綿-Al では K/S 値 (500nm) は約1.2倍の増加が、一方、絹は未処理布よりは増加するものの無媒染キトサン処理布より低くなった。また、いずれの繊維の K/S- λ 曲線もアルミ付加による曲線の形は変化がなくピーク波長も同じ500nmにあることがわかる。従来の研究⁸⁾において、カルミン酸のアルミ結合の曲線はピーク波長が長波長シフトし、形も変化したことを考慮すると、これは繊維によるキトサンの吸着状態が影響していることが窺える。すなわち、キトサン処理後のアルミ付加は、綿では若干の効果が確認されるため、アルミイオンはキトサンの水酸基とアミノ基の間で結合が起きていると予測できる。しかし、絹の K/S 値 (500nm) の低下は、キトサンの吸着が綿に比べ少ないこと、また、表面吸着もさほど強くないため、媒染時あるいは染色中での脱落が繊維表面のアルミ絶対量の減少に繋がり、表面濃度に反映されたと考えられる。以上のように、先媒染キトサン処理ではアルミ付加による明確な色目変化が綿、絹ともに認められなかったため、続いてアルミ後媒染の影響について検討した。

キトサン、豆汁処理布の後媒染の結果を図8～9.(a),(b) に示す。2種の処理とも、綿と絹はアルミ後媒染により曲線のピーク波長は長波長シフトし、その形も明らかにアルミとの結合の形を示した。まず、綿の場合は、キトサン処理により長波長シフトと同時に K/S 値は大きく増加し、色目に変化しているが、豆汁処理では色目は変化するものの、K/S 値は大きく低下している。また、キトサン処理曲線の K/S 値(530nm)を豆汁処理布のそれと比較すると約9倍と高くなった。一方、絹の場合は、キトサンの方が豆汁処理よりも K/S 値は高く示されるが、未処理とアルミ媒染の K/S 値はほとんど差がなく、それは豆汁処理においても同様の傾向を示した。なお、キトサン処理-Al 曲線の K/S 値 (530nm) は豆汁処理-Al と比べ1.3倍程度となった。以上から、各処理布のアルミ後媒染は、先媒染よりも明らかにアルミの効果が確認できた。但し、試料によりそれは異なり、綿では豆汁に比べキトサンの方に大きな効果が認められたが、絹はキトサンの方が豆汁よりもやや増加するものの、その差は大きなものではなかった。当実験の中で、キトサン処理綿はアルミ後媒染により深色化し、絹に近い表面濃度が得られることがわかった。これは、綿に対して、豆汁は吸着しても脱落も大きい、キトサンは構造的に吸着しやすく脱落しにくいいため染着性の向上に繋がるということが窺える。また、絹に対しては豆汁よりわずかにキトサンの染着性は高くなったが、その増加率は低く、綿よりも吸着が少ないことが影響していると考えられる。

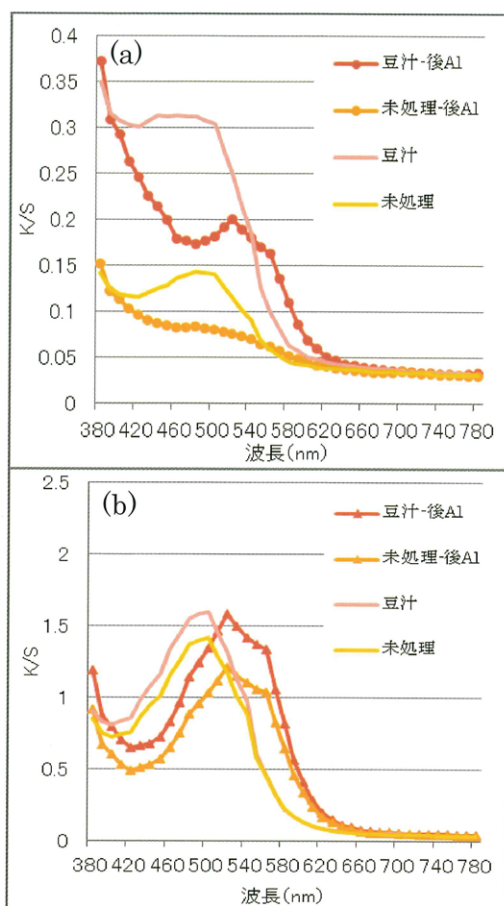


図8 豆汁処理布のアルミ後媒染の影響
[綿(a), 絹(b)] pH3、70℃、60min、
濃度： 6×10^{-4} mol/L

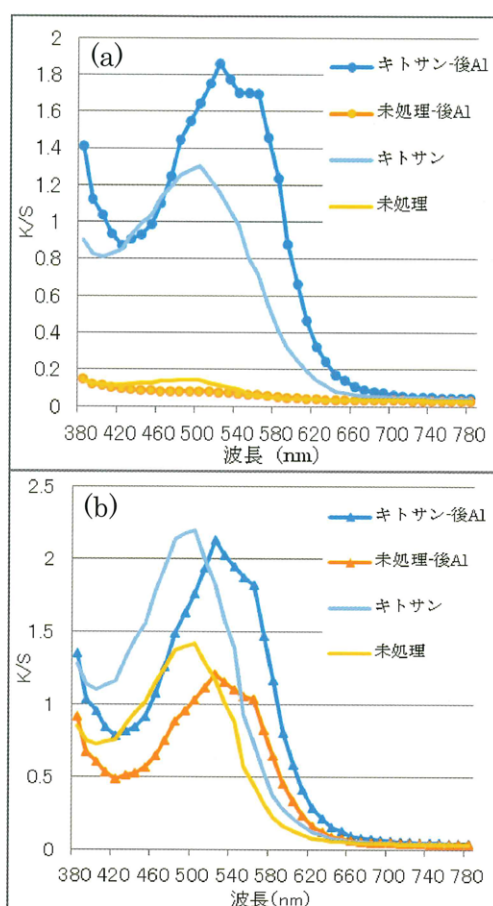


図9 キトサン処理布のアルミ後媒染の影響
[綿(a), 絹(b)] pH3、70℃、60min、
濃度： 6×10^{-4} mol/L

4. 結 論

本研究は、セルロース繊維への染色性を高める処理として、古来使用された豆汁の処理効果を明らかにすることを目的に、カルミン酸を用いて豆汁と同じ天然のたんぱく質であるキトサンについても検討を行った。

各試料により多少の差はあるが、2種の処理は表面濃度を高める効果があることを確認し、それはカルミン酸構造中のカルボキシル基と処理表面のアミノ基のイオン結合が促進する染浴 pH3 の条件において最大となった。また、染色温度については、キトサン処理は綿、絹ともに加温の効果が表れた。しかし、豆汁処理は綿に効果が認められるものの、70℃ではたんぱく質の変質により色目が褐色帯び変化した。一方、

絹では加温の効果はほとんど表われず、温度を上げると染料の浸透が進み繊維内部の末端アミノ基との結合が増加するため、処理剤としての効果が打ち消されてしまうと考えられる。

次に、アルミ先媒染について、キトサン処理綿および絹で検討した結果、綿の K/S 値 (500nm) は若干増加し、絹は低下するものの両者とも処理により曲線の形もピーク波長も変わらず、アルミとの結合の影響が強く表れなかった。そこで、キトサン、豆汁処理布を染色後にアルミ媒染したところ、処理布の後媒染の効果は綿、絹ともに曲線の形が変化すると同時に、ピーク波長は長波長シフトしアルミとの結合の形が明らかに認められた。中でも、綿は豆汁よりもキトサンの場合に顕著な増加が示されたが、絹ではキトサンの方が豆汁よりもわずかに増加するが、豆汁と表面濃度に大きな差は認められなかった。この原因としてキトサンは構造がセルロースに類似しているため、相性のよい綿に吸着が容易で脱落しにくいことが考えられるが、絹には綿に比べキトサンの吸着が少ないことが、表面濃度の大きな増加に繋がらなかったと推測できる。

以上、本実験から、綿に対しては、豆汁よりもキトサンの処理効果が高く、アルミ後媒染により絹と同様の染着性を得られるが、絹は綿ほどの効果は認められず、豆汁とキトサン処理の大きな差は認められなかった。

謝 辞

おわりに、本研究にご協力いただきました京都女子大学家政学部 唐津里奈、杉山泰子 氏 (H22年度卒) に厚くお礼申しあげます。

文 献

- 1) 山崎青樹：「草木染の事典」、pp.116-117、(株)東京堂出版 (1981)
- 2) 奥田拓道：「キチン・キトサン基礎と薬理」、pp.10-15、(株)耕文社 (1994)
- 3) 加古 武・片山 明、日本蚕糸学会誌、Vol.57、31-37 (1988)
- 4) 加古 武・片山 明、日本蚕糸学会誌、Vol.60、66-68 (1991)
- 5) 加古 武・片山 明、日本蚕糸学会誌、Vol.66(5)、330-335 (1997)
- 6) 文化服装学院編：「アパレル染色論」、p.131、文化出版局 (1999)
- 7) 坂田佳子、「葆光」、Vol.22、pp.29-37、公益財団法人「覚誉会」(2011)
- 8) 本谷麻衣・宋葉保子、「京都女子大学 平成21年度卒業研究」(2010)

《執筆者紹介》



(所 長)

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



(研究員)

氏 名 徳 山 孝 子
職 歴 神戸松蔭女子学院大学人間科学部准教授
称 号 学術博士
専 攻 色彩学 感性工学
趣 味 フラワーアレンジメント



(研究員)

氏 名 上 甲 恭 平
職 歴 梶山女学園大学生生活科学部教授
称 号 工学博士
専 攻 染色機能加工学、ヘアケア科学
趣 味 庭いじり、ゴルフ



(研究員)

氏 名 坂 田 佳 子
職 歴 京都女子大学家政学部准教授
称 号 学術博士
専 攻 染色学 アパレル管理学
趣 味 茶道 愛犬の散歩

2012年3月31日 発行

発行所 公益財団法人 覚 誉 会

京都市中京区室町通御池南入

Tel 075 (211) 4171