

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 26 号

2015年3月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 26 号

2015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

酸性染料染色における添加塩の役割と作用機構	3
上甲 恭平	
麻織物における藍染めの視覚効果	21
徳山 孝子	
植物染料「Henna」の羊毛に対する染色性	31
坂田 佳子	

技術報告

藍蓼から得た沈殿藍と各種藍染材を用いた 化学建て染色の比較研究	41
麓 泉	

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第26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。

われわれ公益財団法人覚誉会は、淳風美俗の育成に貢献し、繊維染色に関する学術研究に寄与する、という二つの目的を車の両輪とし、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ています。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おります。

本年度の「青少年の家・キャンプ指月林」の来場者数は、天候不順による中止はあったものの、堅調な京都、大阪、兵庫のガールスカウトに加え、ここ数年の勧誘活動が奏功し、右京区、中京区、北区の京都市児童館の利用が増加、順調に推移いたしました。児童館（市内に130ヵ所）は、児童福祉法第40条に定められた児童福祉施設で、遊びやクラブ・行事を通じて子供の成長を支援しています。附属染料植物園で採取した藍、茜、刈安を使って染色を体験する、畑で掘ったサツマイモ、ニンジンを野外で調理し皆で食べる、運動場で鉄棒、フライングディスク（ウレタンを素材としたソフトな円盤を使用）、大縄跳びをして遊ぶ等のプログラムは児童館の小学生にも好評を得ています。

「繊維染色研究所」では、昨年4月1日付けで、同研究所の上席研究員であった上甲恭平先生が新所長に就任、前所長の麓泉先生は、顧問となりました。新所長の上甲先生は64歳で、現在、相山女学園大学生生活科学部教授、専門分野は染色機能加工学、ヘアケア科学です。研究テーマに天然繊維（ケラチン繊維、セルロース繊維）の機能加工および染色加工、毛髪の酸化染料染色（ヘアカラー）などがあります。今後、新所長のもと、更に研究の幅が広がるものと期待しております。顧問の麓先生は、当研究所が創設された昭和57年（1982）以来のメンバーで、平成16年（2004）から11年間、所長を務められました。また、麓先生発明の「アントシアニン色素を含む染料溶液及びそれを用いた染色方法」は、平成22年（2010）特許登録されました。学術面だけでなく、指月林「草木染研修」においても、長年に亘り、青少年の指導にご尽力頂きました。麓先生の多大なご功績に感謝、御礼申し上げます。

本年度も三回、学術研究員が一堂に会し、発表しあい、有意義、活発な意見交換が行われました。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27年3月
公益財団法人覚誉会 事務局

酸性染料染色における添加塩の役割と作用機構

上 甲 恭 平

1. はじめに

絹や羊毛に代表されるタンパク繊維を染色する染料として最も重要なものは、いわゆる酸性染料である。酸性染料の特性は水溶液中で染料アニオンとなることである。一方、タンパク質繊維は構成タンパク分子鎖の末端がアミノ基とカルボキシル基であり、外部溶液の pH によりアミノカチオンとなったりカルボキシラートアニオンとなったりする。したがって、酸性染料の染色での主な結合は、染浴 pH を酸性とすることでタンパク質繊維がアミノカチオン化し、それと染料アニオンとのイオン結合である。そのため、通常均染（均一な染色）を得るために無機塩を添加する。この無機塩（一般にはボウ硝： Na_2SO_4 ）と染料（ $\text{D}^- \text{Na}^+$ ）、酸（ $\text{H}^+ \text{X}^-$ ）との関係については、次のように考えられている。

酸性染料染色条件下では、タンパク質繊維に対する親和力の大きい H^+ と D^- が吸着するが、 H^+ が D^- に比べて過剰であれば、電気的中性を保つために親和力の小さい添加塩の SO_4^{2-} が D^- に先んじてアミノカチオンに吸着し、徐々に D^- と入れ替わるように染色が進行する。結果的には SO_4^{2-} が H^+ と D^- の差だけ吸着される。逆に、 D^- が H^+ より多いときは、その差だけ添加塩の Na^+ が吸着される。もちろん、 Na^+ も親和力は小さいが、吸着された D^- のために繊維は負電荷を中和するために Na^+ が吸着される。このようなタンパク質繊維によるイオンの吸着は、溶液中におけるそのイオンの濃度にも影響される。また、十分量のボウ硝を加えることで、均染性酸性染料（ D^- の親和力があまり高くはない）による染色では、 SO_4^{2-} は相当程度繊維中より D^- を追い出すように作用する。これがボウ硝を例にとって説明された添加塩の均染および抜染作用の説明である。

ところが、我々は別の実験を行う中で、ボウ硝以外の無機塩および有機塩を添加した場合に染着量におよぼす影響が一律ではないことを見出した。また、すでに、添加塩の化学組成によって上述したような作用以外の作用が働いているとする説が報告されている^[1]が、その説によっても十分に解明されているとは言い難い。そこで、本年度はタンパク質繊維の酸性染料染色における種々の無機塩あるいは有機塩を添加し

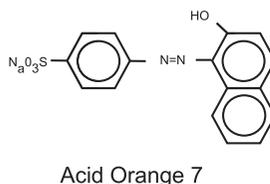
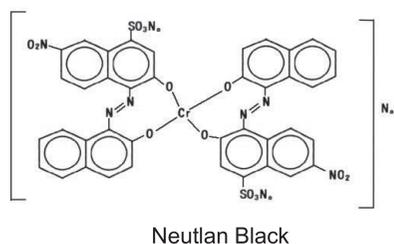
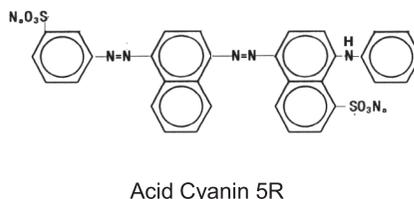
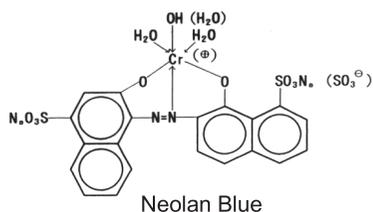
た系での染色挙動を調べることから、塩の添加効果についてより詳しく検討することにした。

2. 実験方法

2.1 試料

被染試料には、メリノ羊毛サージ生地（御幸毛織製）を使用し、ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄したものを染色試料とした。試薬はすべて試薬1級あるいは特級を生成せずにそのまま使用した。

染料には、以下の染料を精製せずに用いた。

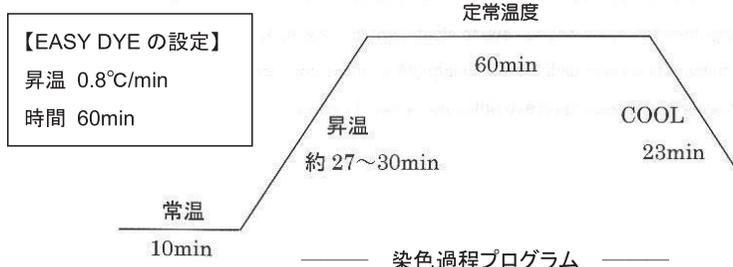


2.2 染色方法

2.2.1 染色手順

① EASY DYE を用いた染色

染料濃度を 5 % owf (布重量 5 g)、浴比を 1 : 24 (染色時の液量 : 120ml) となるように、以下に示した緩衝液に染料および助剤を溶解し染色溶液を調製する。染色溶液を所定の pH に調整した後、EASY DYE 用ポットに染料溶液と布試料を入れ、常温で10分間放置した後、EASY DYE をスタートする。約30分間で設定温度まで昇温し、60分間染色した。その後、23分間かけて自然冷却させ、布試料を取り出し、蒸留水で2回洗浄、乾燥させた。



〈緩衝液〉() 内試薬は pH 調整用

pH 2~3：硫酸ナトリウム（硫酸）、pH 4~6：酢酸ナトリウム（酢酸）

pH 7~9：リン酸ナトリウム（水酸化ナトリウム）塩濃度は0.01mol/Lとした。

② フラスコによる恒温染色

染料（C.I. Acid Orange 7：2 % owf）および所定量の塩を溶解した後、溶液 pH を添加塩の構成酸および塩基を用いて調整した後、浴比 1：25となるように三角フラスコに移し、40℃に調温する。調温後、あらかじめ煮沸水中で十分に膨潤させた後水道水で冷却した羊毛布試料投入し、1時間一定の速度で振盪させながら染色した。染色後、布試料を取り出し蒸留水で2回洗浄、乾燥させた。なお、塩濃度は0.01mol/Lとして溶液 pH については①での条件に準じた。

2.2.2 表面濃度の測定

染着量は繊維表面濃度より評価した。繊維表面染料濃度は分光式色差計 SA-4000を用いて染色試料布表面の反射率を測定し、得られた反射率曲線の最大吸収波長での反射率よりクーベルカ・ムンク関数により算出した K/S 値として求めた。

2.3 全染着量の測定

染色試料の全染着量は溶解法により求めた。染色試料布の絶乾質量を求めた後、ソルエン：蒸留水＝9：1の割合の溶液 5 ml を入れた試験管に入れ、60℃にて溶解処理を行った。溶解後、分光光度計 Multi spec-1500を用いて吸光度を測定し、あらかじめ求めておいたソルエン水混合溶液中での C.I. Acid Orange 7 のモル吸光係数を用いて染着量を算出した。

3. 結果と考察

3.1 染浴 pH と染色性との関係

3.1.1 Neolan Blue 染色系

まず、湯通し（100℃で5分間、その後水に浸漬）した後、染色プログラムに従って40℃から100℃で染色した場合について検討した。図1に40℃と100℃で染色した Neolan Blue 染色布の K/S-波長曲線を示した。

まず、40℃での K/S-波長曲線と100℃でのそれを比較すると、pH4~6での曲線の形が明らかに異なっている。結果は省いたが、60℃、80℃での K/S-波長曲線とも比較すると、この違いは580nm 以下の吸収帯によるものであり、この吸収帯が染

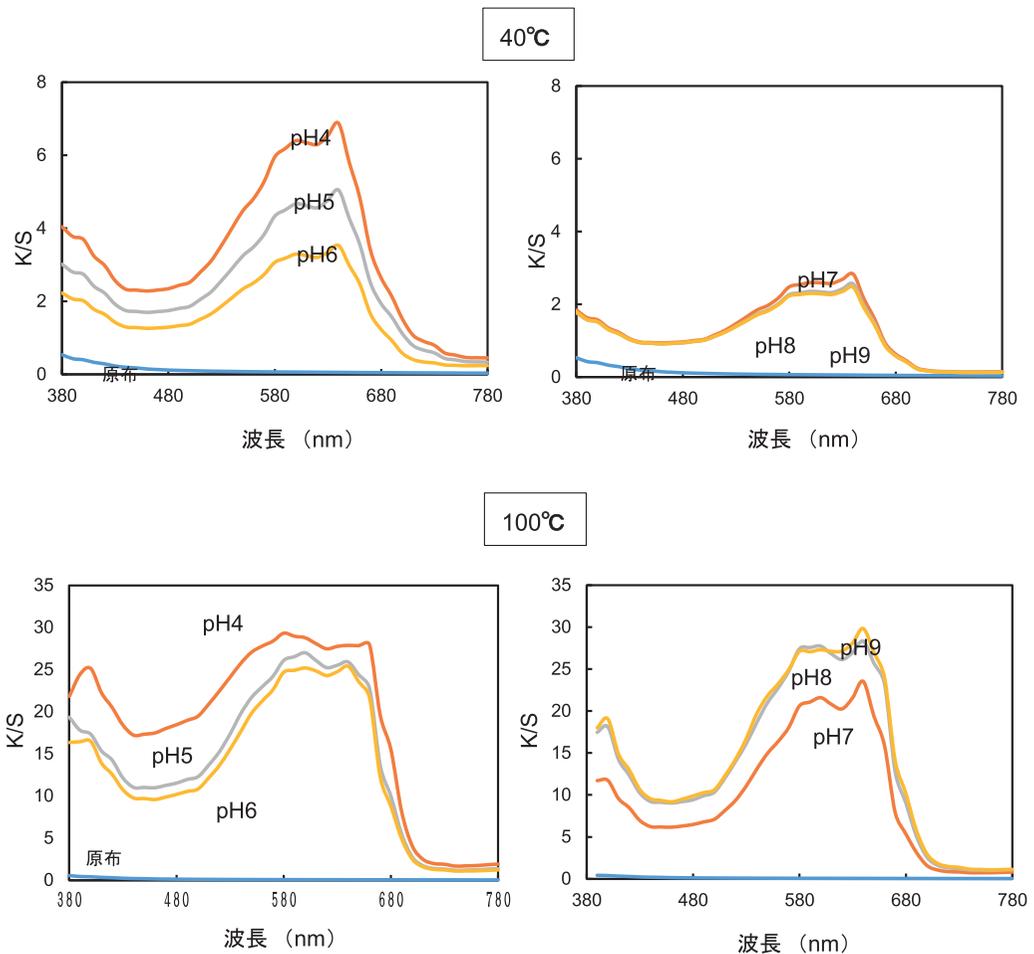


図1 40℃と100℃で染色した Neolan Blue 染色布の K/S-波長曲線

色温度の上昇とともに吸収強度が強くなるためである。しかし、pH 7～9での染色では、温度による曲線の差はほとんど見られない。

この現象は、使用した染料には580nm以下の波長域に吸収を持つ着色化合物（副成分）が含まれ、pHが酸性側であれば温度が高くなるにしたがって染着が増加することも考えられる。しかし、この挙動はK/S値を用いていることに原因があり、見かけの染着挙動であると考えの方が正しいように思われる。K/S値は20を超えるとその数字の信頼度は低下し、25以上ではK/S値として飽和し、染着量を正確に表すことができない。したがって、K/S値が25以上となる場合の波長曲線は定量的な議論はできない。

ところで、一般には、酸性染料は染浴pHの低下とともに染着量が増大するものと考えられている。そこで、各pHで染色した染色布のK/S値と染色温度との関係を求め図2に示した。

この図から、まず、染浴pHと染着量の関係では、80℃までは、酸性サイドでpHの低下とともに染着量が増大し、特に80℃でその影響がより顕著となっている。それに対して、アルカリサイドではpH差は染着量にほとんど影響しないが、80℃以上ではpHと染着量との関係が逆転するような挙動を示した。

さらに、100℃での染色では、アルカリサイドでも染着量が著しく増大し、pH 4とpH 9での染着量が一致した。このことから、高温域では染浴pHは平衡染着量にほとんど影響しないと言える。

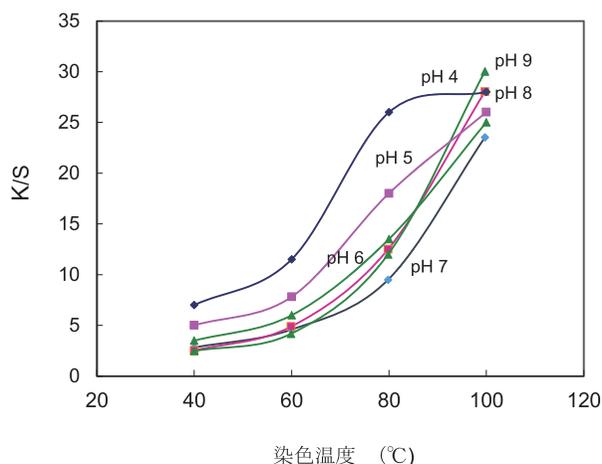


図2 各pHで染色した Neolan Blue 染色布の染着量 (K/S) と染色温度との関係 (条件：湯通しのみ)

3.1.2 Acid Cyanin 5R 染色系

Neolan Blue 染色系と同様に、湯通し（100℃で5分間、その後水に浸漬）した後、染色プログラムに従って40℃から100℃で染色した場合について検討した。図3に40℃と100℃で染色した Acid Cyanin 5R 染色布の K/S-波長曲線を示した。

この染料においても、40℃での曲線と100℃での曲線は明らかに異なっているが、先ほどの議論と同様に染着量が高くほぼ K/S 値での評価では飽和していると考えられるべきであり、その結果、高温では染浴 pH の影響は全く見ることができない。

Neolan Blue と同様に、各 pH で染色した染色布の K/S 値と染色温度との関係を求め図4に示した。

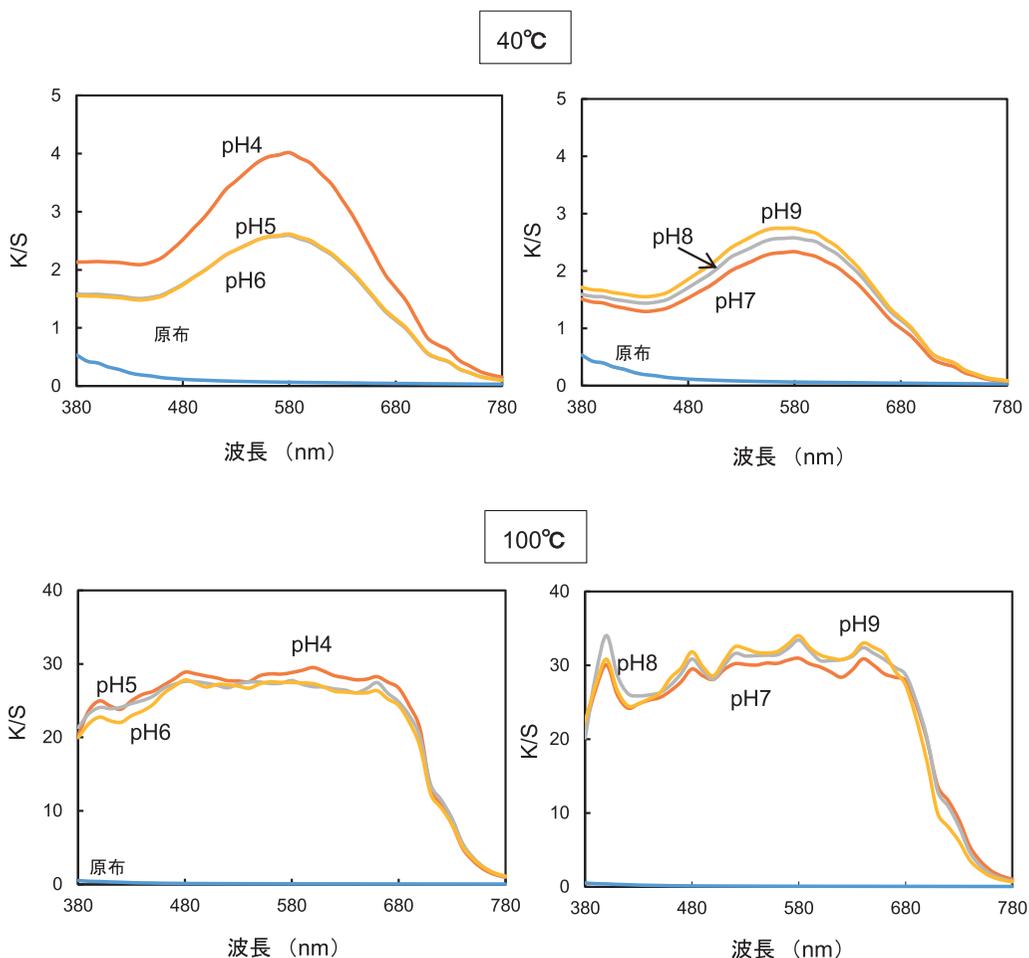


図3 40℃と100℃で染色した Acid Cyanin 5R 染色布の K/S-波長曲線

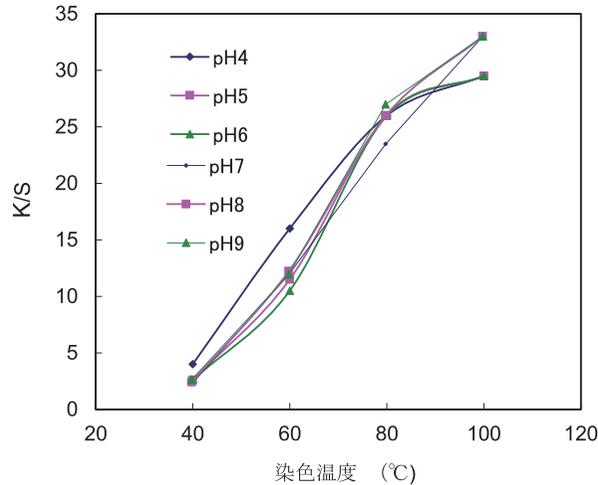


図4 各 pH で染色した Acid Cyanin 5R 染色布の染着量 (K/S) と染色温度との関係
(条件：湯通しのみ)

この図から、まず、染浴 pH と染着量の関係では、Neolan Blue と異なり染浴 pH の効果はわずかであり、いずれの染色温度でも染浴 pH は染着量にほとんど影響をおよぼしていないことがわかる。また、この染料の場合でも100℃染色では、アルカリでの染色の方が染着量が高くなる傾向が見られた。

このように、図4では染浴 pH は全く影響をおよぼしていないように見える。そこで、染浴に緩染剤（ニッコール）を添加した系での結果を図5に示した。緩染剤を添加した以外の染色条件は図4の条件と同じである。

この図から明らかなように、染色温度が60℃までは、pH 4を除いて緩染剤添加効果は見られないが、80℃染色では、染浴 pH 間で染着量に差が認められる。pH が3～6では、染浴 pH が低くなるほど染着量が高くなっており、添加した緩染剤の作用によって、染浴 pH によって生じる繊維内電荷が正常に効果を発揮するようになっているが、pH 7～9では、pH が高い方が染着量が高くなっている。この関係は100℃でも認められ、pH 7～9の染着量が pH 5～6のそれより高くなっている。

この現象は、アルカリサイドでの染着において酸性サイドでの染着ではその働きの寄与が小さい染着機構の寄与が大きくなったためであると考えられる。

3.1.3 Neutlan Black 染色系

ここまでの結果、アルカリサイドでの染色では、染浴 pH と染着量との関係が通常

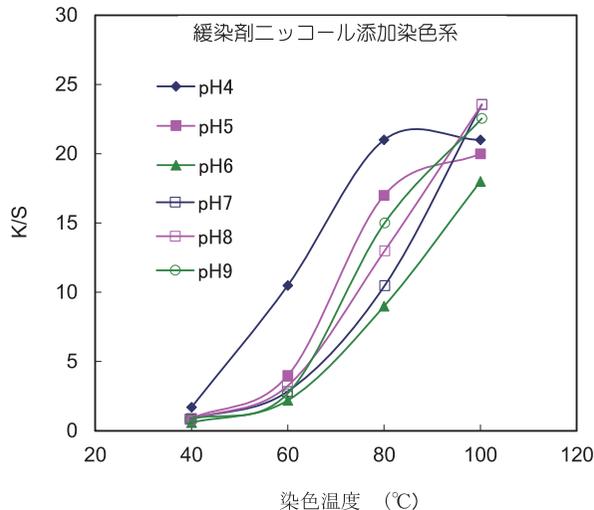


図5 各 pH で染色した Acid Cyanin 5R 染色布の染着量 (K/S) と染色温度との関係
(条件：緩染剤ニッコール添加)

知られている関係とは逆になっていることが見出されたが、このアルカリサイドでの染色は実用的ではなく染着挙動に他の要因が関わっていると考えられた。それに対して、同一緩衝液（同一塩）であるものの酸性サイドでの染色では、80℃以下において染浴 pH の増加とともに染着量が減少する一般的な関係が認められた。そこで、次に、緩衝液の塩組成を変化させ、pH 範囲を広げて染色を試みた。

ここでは、Neutlan Black を用い、染浴 pH を 2～8 に設定し、これまでと同様に湯通し（100℃で5分間、その後水に浸漬）した後、染色プログラムに従って40℃から100℃で染色した場合について検討した。図6に Neutlan Black 染色布の K/S-波長曲線を示した。

図から明らかのように、Acid Cyanin 5R 同様、40℃での曲線と100℃での曲線は明らかに異なっている。この結果も100℃での染着量が K/S 値での評価の限界を超えているためであると考えられる。

K/S による評価のため100℃染色では、染浴 pH の違いによる染着量の差にはほとんど差が認められないが、40℃では分子量の大きい 1：2 型含金染料でも、染浴 pH の違いにより染色性が異なることがわかる。ここで、これまでと同様に各染浴 pH における、染色温度と染着量 (K/S 値) との関係について求め、その結果を図7に示した。

この結果、まず pH 3での染着量が最も低くなっていることがわかる。このこと

は、これまで一般的に言われてきた理論では解釈できない。この結果の染色系を整理すると、塩濃度は0.01mol/Lとして、pH 2~3は硫酸ナトリウムと硫酸、pH 4~6は酢酸ナトリウムと酢酸、pH 7~8はリン酸ナトリウムと水酸化ナトリウムにより調整している。それぞれの塩ごとで pH と染着量と比較すると、pH 2~3では、pH 2での染着量は pH 3より高く、pH 4~6では、4が高く5と6はほぼ同じとなっている。

また、アルカリとなる pH 7と8では、7より8が高く、その値は pH 6の値よりも高くなっている。このアルカリサイドでの pH と染着量の関係は、他の染料と同じ関係である。

以上のことから、酸性サイドでも添加塩の種類が異なると、染浴 pH と染着量との

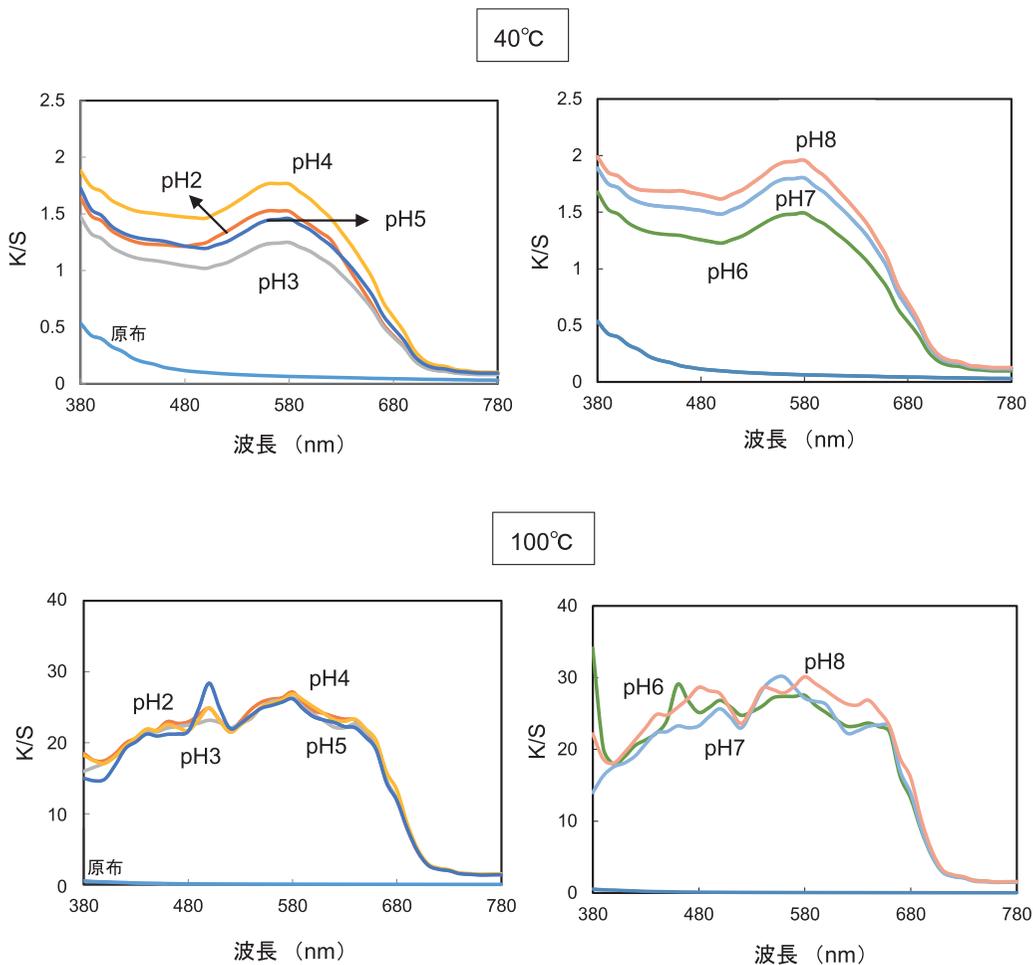


図6 40°Cと100°Cで染色した Neutlan Black 染色布の K/S-波長曲線

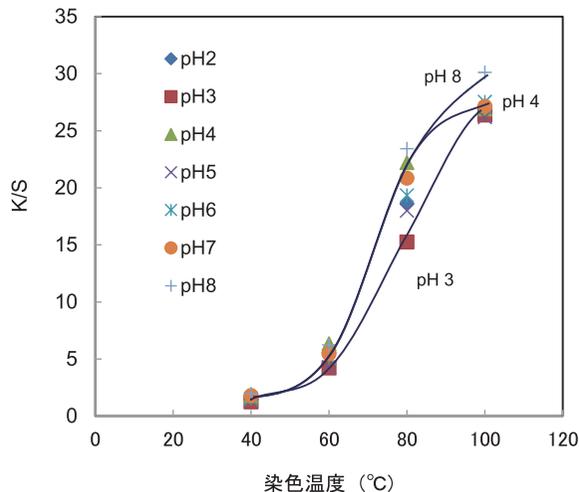


図7 各 pH で染色した Neutlan Black 染色布の染着量 (K/S) と染色温度との関係
(条件：湯通しのみ)

関係において、一般的に理解されているような染浴 pH と染着量との関係が得られるとは限らないことが明らかになった。しかし、同一塩添加系においては、染浴 pH と染着量との関係において pH が低くなると染着量が増大しており、一般的に理解されているような染浴 pH と染着量との関係が得られていると言える。

3.2 Acid Orange 7染色系

3.2.1 Acid Orange 7の染着現象

このような染浴 pH と染着量との関係には染料の分子構造も要因の一つと考えられる。そこで、親和力の因子となる分子間力の寄与が小さい低分子量の Acid Orange 7 を選び、同一条件の pH 3と 4 での染色挙動を検討した。

図 8 は、3 種の塩添加溶液 (0.01mol/L) の初期 pH を塩構成酸および塩基で調整後、浴比 1 : 25にて40℃で 1 時間染色した試料布の染着量 (K/S) と初期溶液 pH との関係を示したものである。

既に報告した染料の結果と同様に、Acid Orange 7の場合も pH 3での染着量が pH 4でのそれに比べて低くなっている。また、同一塩溶液では pH が高くなるにしたがって染着量は低下しており、同一塩溶液では染着は理論に従っていると言える。

ところで、図 8 での染着量は繊維表面濃度を表す K/S 値で求めている。一般的には繊維全体での染着量との比例関係にあるとされていることから、全染着量も同様の

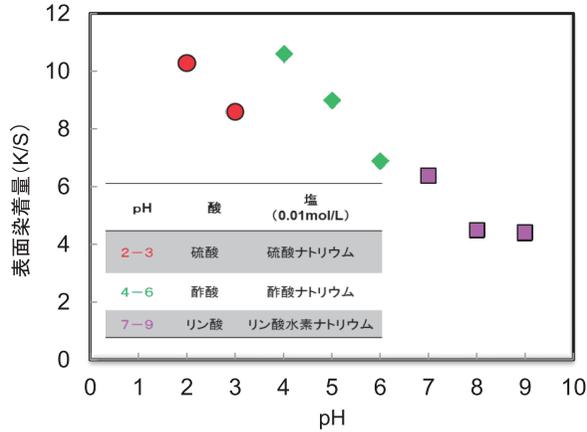


図8 各種塩添加 Acid Orange 7溶液で染色した羊毛染色布の染着量 (K/S) と初期染浴 pH との関係

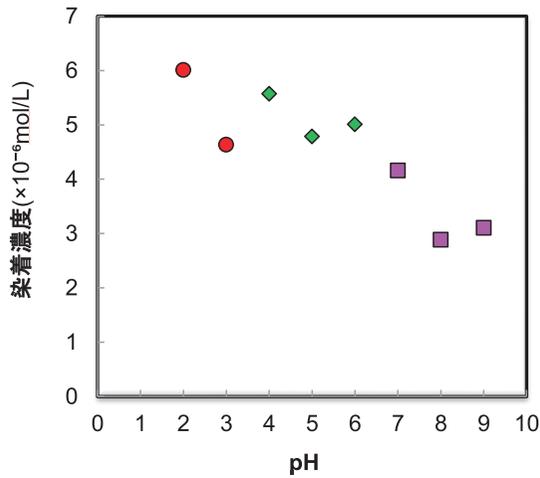


図9 各種塩添加 Acid Orange 7溶液で染色した羊毛染色布の全染着量と初期染浴 pH との関係

関係が成り立つと考えられるが、確認する意味で溶解法による全染着量を求め、初期溶液 pH との関係を求め、その結果を図9に示した。

図から明らかなように、図8での結果と一致しており、添加した塩によって酸性染料の染着現象におよぼす効果が一律ではないことを示唆している。

3.2.2 繊維基質の差違：絹の染着現象

酸性染料の染浴 pH と染着量の理論的關係は、羊毛以外にもポリペプチド繊維に分

類される絹やナイロンにも適用される。そこで、繊維基質特性が異なる絹を用いて同様の染色条件で染色を試みた。その結果を図10に示したが、いずれの結果も羊毛と同様の関係が得られている。絹と羊毛とは高次構造は全く異なっているが、この結果から、この現象は繊維基質の高次構造には影響されないことがわかった。

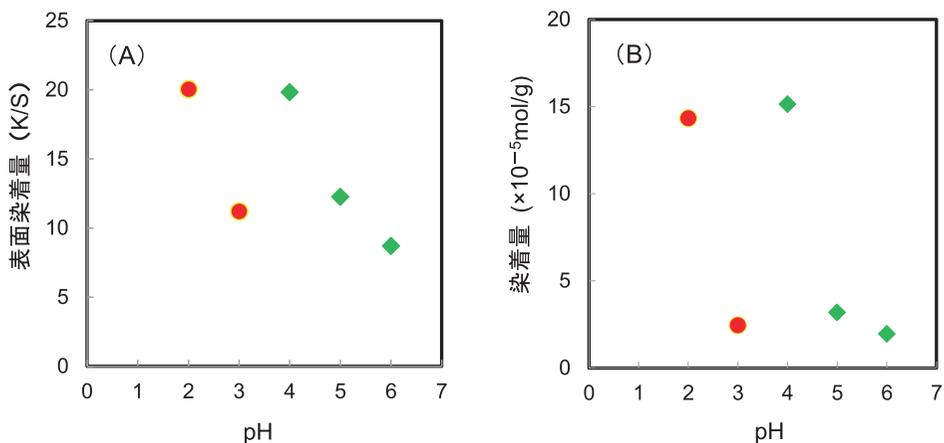


図10 絹繊維の Acid Orange 7染色における各種塩添加溶液の初期 pH と染色布の染着量との関係。(A) : K/S と pH との関係、(B) : 全染着量と pH との関係。(pH 2、3；硫酸ナトリウム pH 4～6；酢酸ナトリウム)

3.2.3 同一塩溶液での染着現象

次に、同一塩溶液での染浴 pH と染着量との関係について調べた。図11は硫酸ナトリウムで pH 2、3、4とした系と酢酸ナトリウムにより pH 3と4とした系での全染着量と初期溶液 pH との関係を示したものである。

図から明らかなように、同一塩溶液であれば pH 値が低い系での染着量の方がより高い値を示しており、図8で見られた pH 3 と 4 での染着量の逆転現象は添加塩の特性によることが確認できた。また、この結果は同一濃度の塩を用いた場合、同一 pH では酢酸ナトリウムの方が硫酸ナトリウムより染着を促進させる効果がある。この点については後日考察してみたい。

続いて、これら塩の効果が染色条件によって変化するかについて検討した。

3.3 同一塩溶液での染着現象

3.3.1 塩濃度の影響

まず、これまでの塩添加濃度の10倍濃度となる0.1mol/L 溶液で染色した場合の検

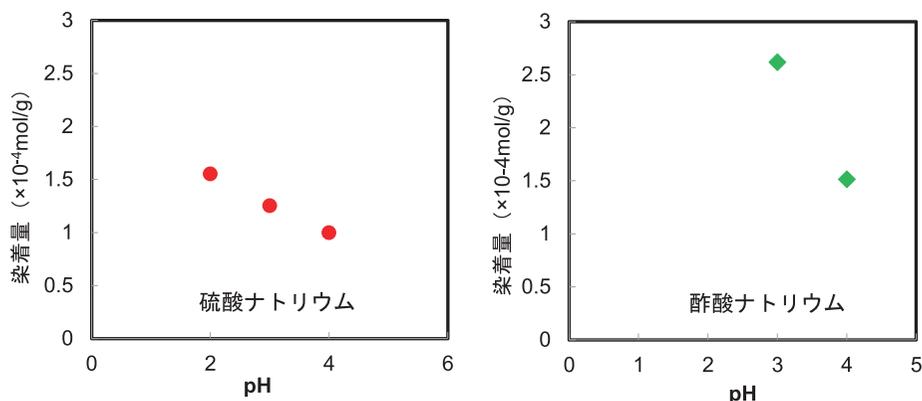


図11 同一塩添加 (0.01mol/L) Acid Orange 7溶液での羊毛繊維の染色における全染着量と染浴 pH との関係

討結果を図12に示す。

硫酸ナトリウムの系では、K/Sと全染着量とで結果が異なっている。これは、K/S値が25となっていることから、繊維表面濃度ではほぼ飽和に達しているためである。それに対して、全染着量では、初期溶液 pH により染着量に差が認められており、染着量が繊維内部でのアミノ基カチオンに対応していると捉えることができる。また、図11での染着量と比較すると、染着量は明らかに増大していることがわかる。

一方、酢酸ナトリウムの場合においても、染色試料の K/S 値は25となっており同様に繊維表面濃度は飽和しているが、全染着量においても溶液 pH の違いによる染着量に差が見られていない。図11での結果と比較すると、染着量はいずれの pH でも増えているが、pH 4での増加率が高いためであることがわかる。これらの結果から、まず、いずれの塩も塩濃度が高くなることによって染着量を増大させるように作用していることがわかる。

しかし、硫酸ナトリウムの場合は、添加濃度に関わらず繊維内部でのアミノカチオン量が強く反映した染着挙動を示したのに対して、酢酸ナトリウムは添加濃度が高くなると繊維内部でのアミノカチオン量を反映した染着挙動を示さなくなるように作用していると考えられることができる。

3.3.2 浴比の影響

続いて、図8での浴比以外の染色条件を変えずに浴比を1:25、1:250、1:500および1:2500とした場合の染着量と染浴 pH との関係性を求め、図13に示した。

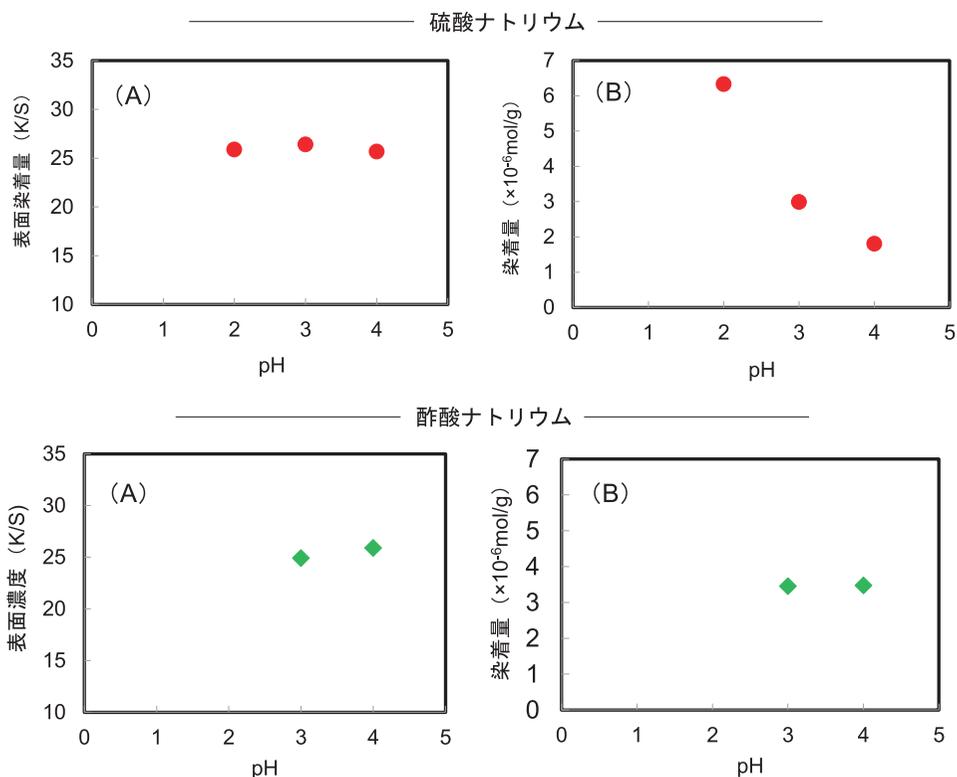


図12 同一塩添加 (0.1mol/L) Acid Orange 7溶液での羊毛繊維の染色における全染着量と染浴 pH との関係。

これらの図から、浴比が大きくなるにしたがい染着量と初期 pH の関係に変化が認められる 1 : 25の染着挙動を基準にすると、浴比10倍の 1 : 250では 1 : 25での関係と変わらないが、20倍となる 1 : 500では、pH 3での染着量が増大し、pH 2の染着量と変わらなくなった。さらに、100倍とした 1 : 2500では、酢酸ナトリウムで調整した pH 4の染着量が低下し、pH 2~4での変化が同一塩溶液での染色と同様の染着量と初期 pH との関係が得られた。このように、羊毛繊維に対する Acid Orange 7の全染着量におよぼす塩の効果は、添加塩濃度のみならず同一濃度においては浴比によっても変化することが明らかになった。

3.4 解離イオン種の異なる塩の添加効果

これまでに示したように、添加塩の効果は添加する塩濃度または浴比によっても変化するようであるが、同一 pH において添加塩の種類によっては染着量に違いが生じ

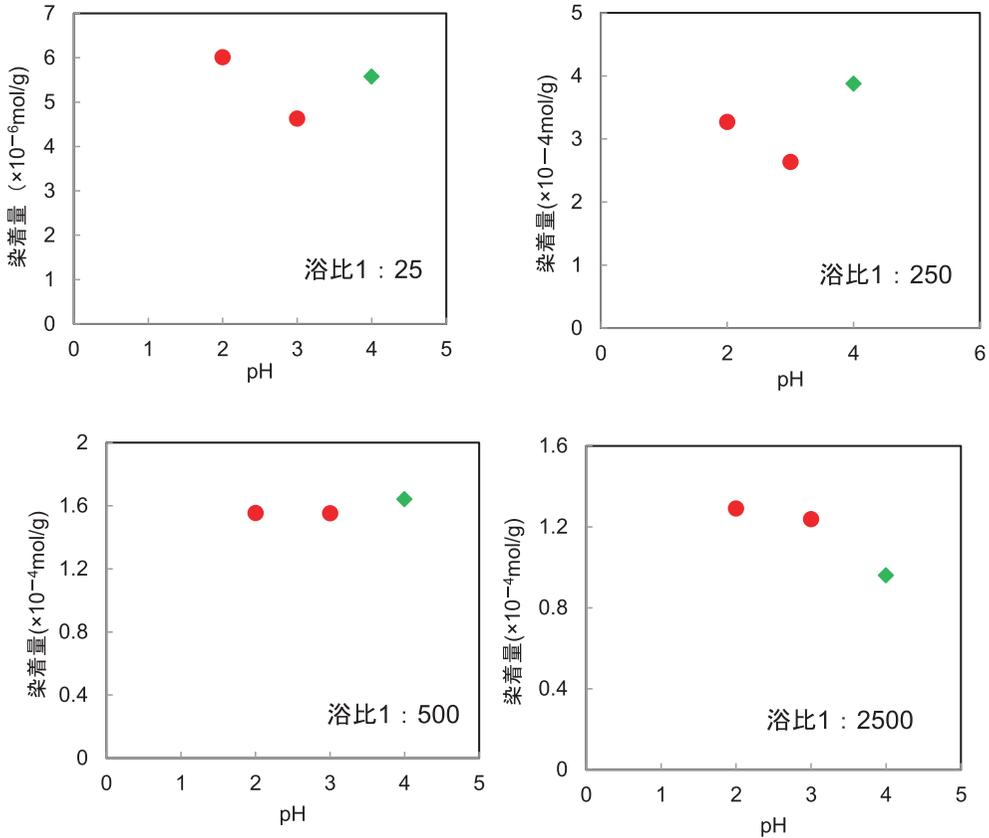


図13 硫酸ナトリウムおよび酢酸ナトリウム添加 Acid Orange 7溶液での羊毛繊維の染色における全染着量と染浴 pH との関係におよぼす浴比の影響

ることは事実のようである。そこで、有機酸塩および無機酸塩の中から数種のナトリウム塩を選び、添加塩濃度を0.01mol/Lとし、染浴 pH を 3 および 4 での Acid Orange 7 の染着性について調べ、図14にその結果を示した。

図では、染着量の高い塩から低い塩の順に並べたが、添加塩の種類によって染着量は明らかに異なっており、塩の解離イオン種によって染着量におよぼす影響が異なることが改めて確認できる。さらに、酢酸ナトリウムからクエン酸ナトリウムまでは有機酸塩であり、リン酸水素二ナトリウムから硝酸ナトリウムは無機酸塩であるが、有機酸塩を添加した系での染着量が無機酸塩を添加した系でのそれより高くなっており、有機性／無機性が関係していることが推察される。また、この図からこれらの塩の作用効果は浴 pH にも影響を受けており、pH 3では塩の違いが染着量に現れているのに対して、pH 4では pH 3の場合のような塩の解離イオン種の違いが見られなく

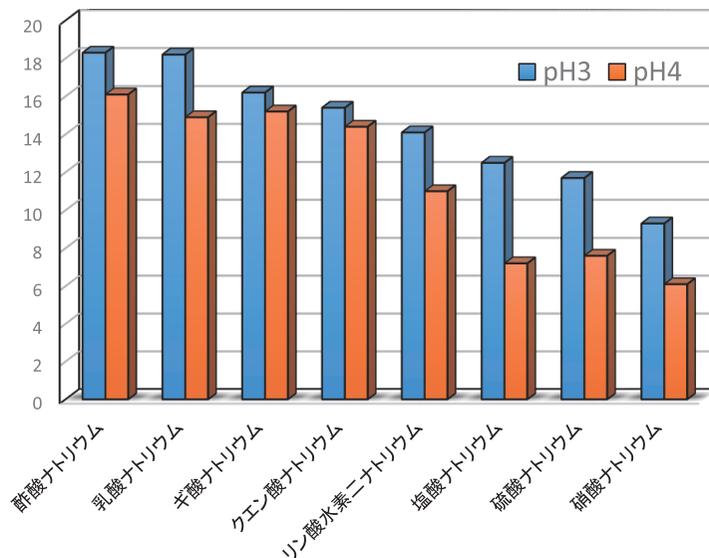


図14 羊毛繊維への Acid Orange 7の染着性におよぼす各種添加塩の効果

なっている。

以上の結果、酸性染料によるポリペプチド繊維の染色における添加塩の作用を、緒言でも述べたような染着座席近傍に塩の解離イオンが局在化することで染料イオンの吸着を抑制するように働く、いわゆる繊維染着座席競合効果 [I] として作用を考えるだけでは説明できないことを示している。塩の作用効果については、綿繊維の直接および反応染料による染色で効果を発揮している塩析効果がある。塩析効果とは、共通塩（イオン）効果 [II] により染料塩の解離が抑制され、解離しない染料分子が疎水性水和の寄与が高くなることで繊維との疎水性相互作用が増大する効果のことである。この効果は酸性染料の染色においても作用していると考えられる。しかし、図14で使用した塩はすべてナトリウム塩であり、添加した塩の溶解イオン濃度は異なる塩もあるが効果としてはほぼ同じような効果が考えられ、図14での差違を説明には不十分であると言える。すなわち、これまで説明に用いられてきた [I] と [II] の効果だけでは本報告での染着現象の説明はできない。

Y. Yang^[1] は、塩の解離イオンの水の構造への影響の違いによる染料水溶液相の自由エネルギーの増減効果から説明を試みている。塩の解離イオンは水和するがその水和の仕方により水構造形成子（コスモトロピ）と水構造破壊子（カオトロピ）があり、前者は水のエントロピーを減少させることで染料水溶液の自由エネルギーを増加させ、染料の化学ポテンシャルが増加し繊維への染着が促進する。それに対して、後

者は水のエン트로ピーを増加させることで染料水溶液の自由エネルギーを減少させ、染料の化学ポテンシャルが減少することで繊維への染着が抑制される。この考え方は1888年に報告された Hofmeister 系列に沿った考え方であり、それによると硫酸イオン > リン酸二水素イオン > 塩化物イオン > 硝酸イオンの順で kosmotropicity が低く、硝酸イオンは chaotropes と取り扱われている。しかし、実験条件にも原因があるのかもしれないが、図14に結果はこの関係と一致しない。ただ、硝酸イオンが染着量を一番低下させており chaotropes として働きの寄与が大きいことによるものであるとも考えられる。

以上のことから、塩は染色系に様々な作用をおよぼしていると考えられ、その複合効果が染着性に影響をおよぼしていることになる。しかし、これまでの述べた作用の複合効果によって本報告での染着現象が十分に説明されたかとなると疑わしく、さらなる作用機構とその効果を考慮する必要があるように思われる。

4. 結 論

本報告では、羊毛繊維の酸性染料染色における塩の添加効果について検討した。この塩の添加効果については、染色技術者の中では既に理解しているとされていると思われる内容であり、今更との感は否めない。本報告においても、実用染色で使用される pH 域（4～7）では染料の分子量および化学構造にかかわらず pH が高くなるにしたがって染着量が低下する一般的に知られた現象が得られている。これらの場合、添加した塩は一種類であり塩の作用を特に意識することはない。ところが、添加塩の種類を変えて、pH 域を広げ pH 2 から 9 までの染着性を検討した結果、pH と染着量との関係が構造によって一律ではないことが見出され、酸性染料の染着性に添加塩の作用効果が深くかかわっていることが改めて明らかになった。さらに、この添加塩の効果は有機酸塩の方が無機酸塩よりも染着量が高くなっており、塩の有機性／無機性が深くかかわっているものと推察された。

このようなことから、酸性染料の染着現象に対する塩の作用効果は、これまでの繊維染着座席競合果および共通イオン効果の両効果だけではなく新たな作用効果の関与が示唆された。この作用効果については今のところ明確ではなく今後の課題として検討を続けたいと考えている。

文 献

1. Y. Yang, Textile Res. J., 68, 615-620 (1998).

麻織物における藍染めの視覚効果

徳山孝子

1. 諸言

身近な藍色は、浴衣やデニムに見ることができる。浴衣といえば藍色をイメージするくらい、藍色は浴衣の中でも人気の高い色だ。藍色に染めた浴衣は、涼しげで爽やかな印象があるため、多くの人に好まれるのであろう。

アイはアカネとともに最古の染料の一つである¹⁾。藍は藍色の略であるが、古代の藍色（青緑）ではなく、現代の藍色（青色）をいう。即ち藍で染めた色、^{たてあい}蓼藍、印度藍、^{しょうらん}松藍、琉球藍などで染めた青色をすべて藍という²⁾。書籍『日本の色辞典』では『延喜式』には、^{はなだ}緑、^{はなだ}縹、藍の文字のつく色名が見える。色に対する今日的な考えからすれば不思議なことであるが、^{はなだ}縹だけが藍の染料だけで染められていて、ほかのものは青と同じように藍に黄色の染料である^{きはだ}黄蘗や^{かりやす}刈安がかけられており、いずれもやや緑がかかった色となっている。今日では藍色といえば、藍の葉だけで染めた色をさしている³⁾『延喜式』で定められた藍色は段階として^{こきあいろ}深藍色、^{なかのあいろ}中藍色、^{うきあいろ}浅藍色、^{しろあいろ}白藍色がある。4段階のどれが後世の藍色になったかといえば、この^{こきあいろ}ばあいは深藍色である。後世では、薄い青を藍色ということはない。一般に、藍色は濃い青い色の色名としてもちいられている⁴⁾。藍には、大別して^{たてあい}蓼藍と^{きはだ}木藍がある。日本で藍といえば^{たてあい}蓼藍であり、徳島県吉野川流域で採れる阿波藍をはじめ日本の各地でつくられる。蓼藍は、濃く染めると赤みが増し、紫に近づく⁵⁾。現在藍の産地の徳島では、灰汁にすくも（藍を発酵させたもの）を入れて25度前後の温度を保つこと10日ほどで藍華と呼ぶ泡が立ち、はじめて藍染が可能となる。この染液に浸ける回数でさまざまな濃度の藍染が出来上がる。藍色は、染める回数によって濃淡があらわれるため、藍色の色感覚が時代によって異なると考えられる。

そこで、人々がイメージする藍色は、時代により色の感じ方が異なるため、現在の女子大生はどのような染料で染めた織物を藍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、藍色に見える、見えない感判定によりシェッフエの一对比較法を用いた。

2. 方 法

2.1. 提示刺激

判定に用いる試料は、麻織物（リネン）を藍色に染めた各5種類である。5種類の試料は、次の染料で染めた。尚、各5種類の試料は、藍染工房藍玉（徳島県鳴門市大麻町大谷字井利の肩15-20）の玉木万立子氏の工房にて染色したものである。染色日は、2014年4月4日（金）である。工房では、3つのかめがあった。今回は、3月24日に藍建てし、3月31日から染め始めたものを1かめとした。1月4日に藍建てし、1月10日から染め始めたものを3かめとした。この1かめと3かめを使用した。

麻織物は、染める前に水に濡らし、脱水してから染め始めた。染め回数は、次の通りである。

試料1：1かめを1回（試料1の試料名を1回とする）

試料2：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、合計5回
（試料2の試料名を5回とする）

試料3：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、3かめを1回、1かめを1回、合計7回（試料3の試料名を7回とする）

試料4：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、3かめを1回、1かめを



試料1：1回



試料2：5回



試料3：7回



試料4：11回



試料5：17回

1回、3かめを1回、1かめを3回、合計11回（試料4の試料名を11回とする）

試料5：1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、3かめを1回、1かめを1回、3かめを1回、1かめを3回、1かめを1回、3かめを2回、1かめを1回、3かめを1回、1かめを1回、合計17回（試料5の試料名を17回とする）

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^*
1回	56.3	-6.74	-19.25	20.39
5回	31.08	-1.36	-19.49	19.53
7回	25.69	1.27	-14.86	14.91
11回	22.18	2.43	-9.91	10.2
17回	20.59	2.57	-5.42	5.99

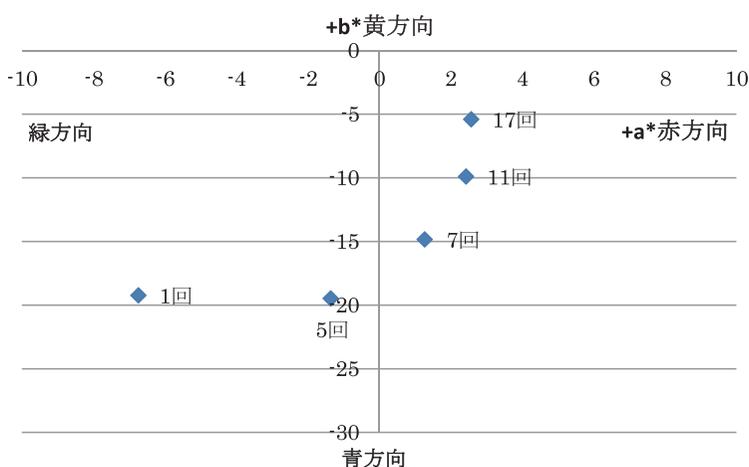


図1 色度図

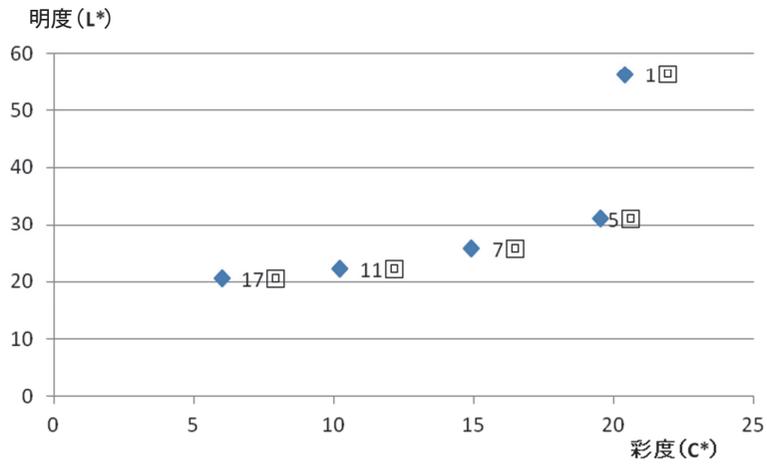


図2 色調図 (L* は明度、C* は彩度に相当する)

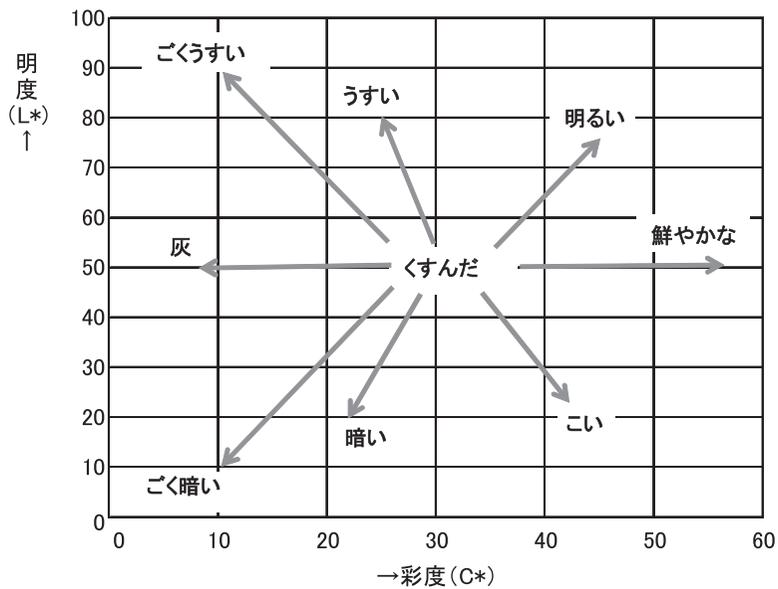


図3 色調図 (明度と彩度のイメージ)

2.2. 見える、見えない感の判定方法

判定は、藍色に見える、見えない感判定を実施した。判定方法は、5試料を用いて、シェッフェの対比較法により7段階で評価した。対比較法として、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、データ分析のために順に3～-3の評点付けした。

藍色に見える、見えない感判定の被験者は、18歳～22歳の女子大生、合計50名であった。

2.3. 見える、見えない感の実験方法

藍色に見える、見えない感判定は、シェッフェの対比較法を用いて実験した。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の藍色に見える、見えない感判定を行った。今回行った対比較では、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

シェッフェの対比較法を用いて、藍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藍色に見える、見えない感の差を感じたかどうかを検討した。各試料5種類の相対的な藍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。

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

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

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_α を計算した。

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

次に、次式によって信頼区間を求めた。

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

3. 実験結果

3.1. 藍色に見える、見えない感の分散分析結果

藍色に見える、見えない感判定により得られたデータから藍色に見える、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)。その結果、藍色に見える、見えない感判定の主効果は、藍色に見える、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、藍色に見える、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藍色に見える、見えない感に対して人は藍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 藍色に見える、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	F0.01
主効果(S α)	190.926 **	5.63
組み合わせ効果(S γ)	14.342**	3.69

3.2. 藍色に見える、見えない感の平均嗜好度

図4は、藍色に見える、見えない感の平均嗜好度である。藍色に見える、見えない感判定の各試料は、試料に対して「藍色に見える、見えない」を感じていた。

試料の5回、7回、11回は、プラス側にあり藍色に見えると感じ、試料の1回、17回はマイナス側にあり藍色に見えないと感じていた。一番藍色に見える試料は7回、次に5回、次に11回であった。藍色に一番見えない試料は、1回、次に17回であった。

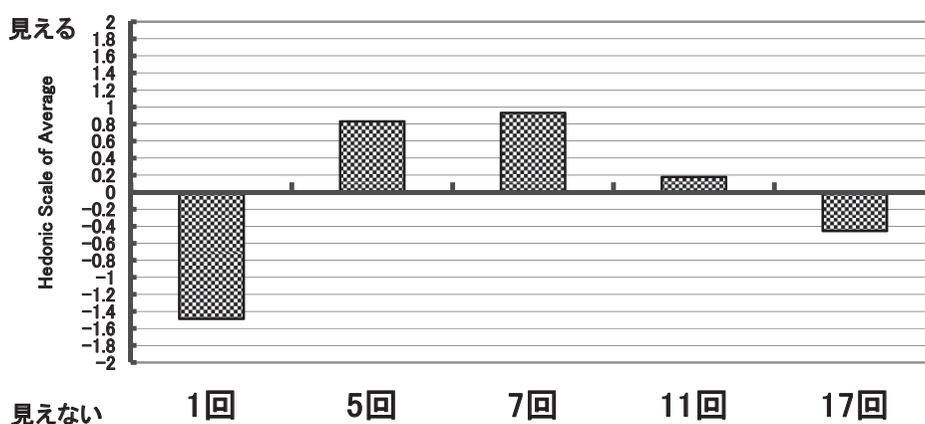


図4 平均嗜好度（藍色に見える、見えない感判定）

4. 考 察

麻織物に藍染めをした試料は、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藍色に見える織物は、7回で染めた試料、次に5回で染めた試料、次に11回で染めた試料であった。藍色に見えない織物は、1回、17回であった。

今回用いた試料は、図1色度図と図2、3色調図からごく暗い紫みの青色であるこ

とがわかった。このことから実験に用いた試料は、「藍色は、ごく暗い紫みの青」と説明することができた。福田氏は、「藍は濃い青い色」と説明している⁷⁾。このことから福田氏の「濃い青色」という通説を支持しない結果となった。ここで用いた試料は、染める回数を多くすればするほど「黒に近いごく暗い青」であったため、藍色に染める回数により「ごくうすい藍」から「黒に近いごく暗い藍」の試料に対して見えるか、見えない感判定の結果に影響すると考えられる。

一番藍色に見える7回染めた試料は、紫みに近い藍であった。内田氏⁸⁾は「濃く染めると赤みが増し紫みに近づく」と説明している。今回用いた藍色に見える織物は、染めた回数が7回、次に5回、次に11回の紫みの青の結果から内田氏の「濃く染めると赤みが増し紫みに近づく」⁸⁾という通説を支持する結果となった。

藍色は、染液に浸ける回数によって染め上がりの濃淡がことなるため、一般的な藍色の色感覚を書籍の色見本から検討した。書籍『草木染 色と手法』⁹⁾、『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』¹⁰⁾の色見本の表面を分光測色計(MINOLTA CM-600d)により、 $L^*a^*b^*$ 値を測定した。『草木染 色と手法』の藍色は、綿 $L^*=23.05$ 、 $a^*=1.06$ 、 $b^*=-17.82$ と絹 $L^*=31.76$ 、 $a^*=1.3$ 、 $b^*=-21.23$ と『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』の綿 $L^*=26.11$ 、 $a^*=-0.11$ 、 $b^*=-19.26$ であった。ここで用いた試料麻織物の5回、7回染めの試料と一致した。『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』の麻浅葱 $L^*=46.71$ 、 $a^*=-7.35$ 、 $b^*=-8.26$ と麻藍納戸 $L^*=35.76$ 、 $a^*=0.56$ 、 $b^*=-4.39$ は、ここで用いた麻織物と同じ素材であるが、5試料より明度が高く明るい藍色となり、麻の浅葱と藍納戸とは一致しなかった。藍色の色感覚は、暗いイメージを持つ色であることがわかった。

藍色に見えない試料1回と17回の色相は、1回のくすんだ青と17回の黒に近い青が藍色に見えないことがわかった。このことから女子大生は、見慣れているデニムの色が藍の色感覚の尺度になっていると考えられる。

以上のことから被験者は、藍色に見える、見えない感判定において、「藍色はごく暗い紫みの青」に見える麻織物に判別する能力を持っていると考えられる。

5. 結 論

女子大生がイメージする藍色は、どのような染料で染めた麻織物を藍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) 麻織物の藍染めをした試料は、私達の視覚に影響を及ぼしていることがわかった。このことから藍色に見える織物は、染色回数7回、5回、11回で染めた試

料であり、藍色に見えない試料は17回、1回で染めた試料であった。

- 2) 藍色に見える試料はごく暗い紫みの青、見えない試料は黒に近い青とくすんだ青であることがわかった。
- 3) 一般的な藍色の色感覚は、暗いイメージを持つ色であることがわかった。
- 4) 藍色に見える、見えない感判定において「藍色はごく暗い紫みの青」の方に藍色を判別する能力があることがわかった。

引用文献

- 1) 近江源太郎監修：『色の名前』、株式会社角川書店、2000年4月25日、pp. 150
- 2) 山崎青樹：『草木染の事典』東京堂出版、pp. 3
- 3) 吉岡幸雄：『日本の色事典』、紫紅社、2000年6月20日、pp. 128
- 4) 福田邦夫著：『新版色の名前507』株式会社主婦の友社、平成24年11月30日、pp. 231
- 5) 内田広由紀著：『和の色事典』株式会社視覚デザイン研究所、平成20年7月25日、pp 218
- 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) 上掲4)
- 8) 上掲5)
- 9) 山崎青樹：『草木染 色と手法』株式会社美術出版社、昭和49年3月25日、綿8番、絹43番
- 10) 萩野彰久：『草木染 木綿・麻の色〈百色〉』株式会社染織と生活社、昭和63年5月6日、39番藍、89番浅葱、90番藍納戸

謝 辞

本論文の試料作成にご協力していただいた藍染工房藍玉の玉木万立子氏に対し厚くお礼申し上げます。

また、本研究をまとめるにあたり実験にご協力いただいた神戸松蔭女子学院大学(平成26年度卒業)藤井亮帆さん、遂行するにあたり後援を賜った覚誉会に感謝致します。

植物染料「Henna」の羊毛に対する染色性

坂田佳子

1. 緒言

「Henna」（ヘナ）の学名は *Lawsonia inermis* Linn と称し、インドや北アフリカを原産とするミソハギ科の低木植物である（写真1）。古代から中東アジア等で手、爪のペイントや毛髪の色染めに用いられてきた。葉にローソンという黄橙の色素を含有しており、乾燥葉を微粉末にしたものを染色に使用する（写真2）。色素ローソンの構造は図1に示すように、色素本体のナフトキノン構造に親水性の水酸基を1個のみ有する難溶性の性質であるが、植物中では配糖体として存在し、タンパク質繊維のケラチンに染着する性質を持っている。

我が国において、ヘナは主に白髪染めとして知られている。現在、染髪に用いられる染料の中でも主流となっているのは永久染毛料の酸化染料であるが、反応成分の染料前駆体 p-フェニレンジアミンは危険有害成分の1つに指定されており、環境や人体への安全志向が高まる中、今後の使用減少はやむを得ないと考えられる。それに比べ植物染料のヘナは古来から使用の天然色素で安全性が高いものといえよう。しかし、天然物ならではの染色時間が長い、黒髪には発色しにくい、色調が限られる等の使用上の問題も多い。

このようにヘナのヘアダイとしての性質は良否あるが、染色には従来からの経験的手法が用いられているため、ヘナの染着性や挙動について多くが科学



写真1 Henna



写真2 Henna 微粉末

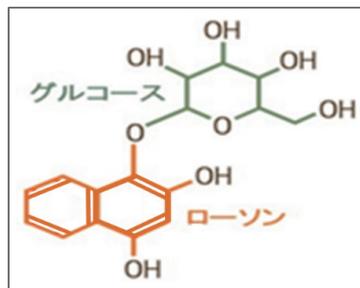


図1 Hennaの色素構造 (Lawsonone 配糖体)

的に解明されていない。本研究では、インド産のヘナ微粉末とヘナの色素ローソンと同じ構造をもつ試薬ナフトキノン（2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン）を用い、毛髪と同じケラチン繊維である羊毛を試料として染色を行い、分光測色により求めた染料表面濃度（K/S 値）を通して検討した。

2. 実 験

染 料：ヘナ微粉末：(株) protex japan

2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン（1 級）：(株)和光純薬

試 料：羊毛モスリン：(株)色染社

試 薬：Michaelis Buffer 調整試薬、2-メトキシエタノール、硫酸第一鉄（Fe）、硫酸銅（Cu）、塩化カルシウム（Ca）

抽 出：所定量のヘナに蒸留水を加え50℃、30分間攪拌後アスピレータで吸引ろ過した。

染 色：ヘナ抽出液またはナフトキノン溶液を pH 3、5、7、9になるよう Buffer で調整し其々同濃度の染液とした。三角フラスコに染液と膨潤した羊毛を入れ所定温度の恒温槽で60分染色した。

表面濃度測定：分光測色計（株)日本電色 SD3000）で染色試料の各波長の反射率を測定しクベルカームンク式を用いて染料表面濃度（K/S）を求めた。

吸収スペクトル測定：分光光度計（株)日立 U2910）で紫外-可視スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 ナフトキノン溶液の紫外-可視吸収スペクトル

ナフトキノンに2-メトキシエタノール0.2ml を加えて完全に溶解後、蒸留水で50ml にメスアップしたものを原液とし、Michaelis Buffer を用いて pH 2.6、3.8、4.1、4.5、5.2、7.5、8.7に調整した。この7種の紫外-可視吸収スペクトルを測定したものが図2である。図中の pH 2.6は紫外部 λ 300nm と345nm 付近に吸収ピークがあるものの可視部にピークは認められない。しかし pH 3.8以上になると紫外部 λ 345nm の吸収は徐々に減少し、pH が高くなるに従い可視部 λ 455nm の吸収ピークが増大した。

このように、同じ色素濃度でも吸収ピークの波形が顕著に変化するの、溶液 pH の変化により色素構造が変化するものと考えられる。すなわち、ナフトキノン構造に

において変化が起きるのはカルボニル基と水酸基の他になく、7曲線中 pH 2.6は紫外部 (λ 345nm) にのみ吸収ピークをもつことから、強酸性によりカルボニル基の二重結合が単結合になることで共役系が断たれて無色となるが、pH 3.8は長波長側の可視部 (λ 455nm) に弱い吸収が認められるのでカルボニル基は二重結合 (共役系) となり有色となること。さらに pH が高くなるに従い可視部ピーク波長 (λ 455nm) の吸光度が大きく増加するのは、水酸基 (-OH) が未解離の状態から解離が徐々に進み始めていることが推測できる。また、pH 7.5と pH 8.7では曲線波形に差は見られなかったことから、pH 7.5では溶液中の全ての色素の水酸基が解離していると考えられる。

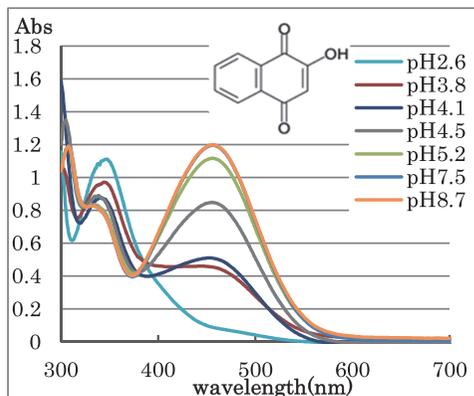


図2 ナフトキノンの紫外-可視吸収スペクトル、濃度： 4.59×10^{-4} mol/L、25℃

3.2 ナフトキノンのヘナの水に対する溶解性

図3と4は、ナフトキノンのヘナ0.1gを pH 3、5、7、9の Michaelis Buffer と

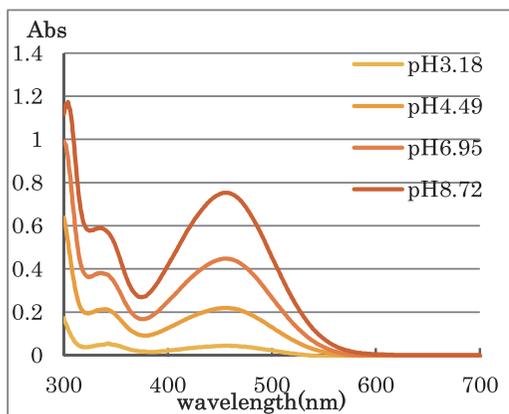


図3 ナフトキノンの紫外-可視吸収スペクトル、原液×40倍、0.1g/30ml (濾過)、50℃、30min (凡例 pH は濾過後の値)

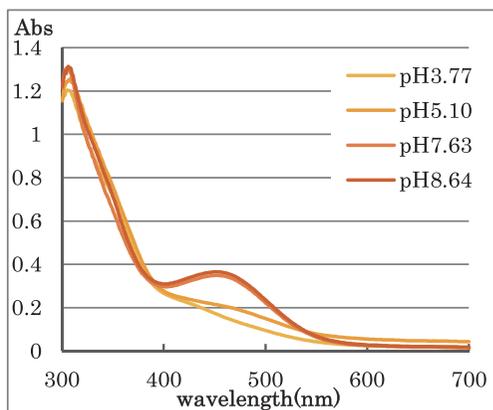


図4 ヘナの紫外-可視吸収スペクトル、原液×4倍、0.1g/30ml (濾過)、50℃、30min (凡例 pH は濾過後の値)

蒸留水（1：2）の溶液を加えて攪拌後、各染料溶液を栓付三角マイエルに入れ、50℃の恒温槽で30分間振とう吸引ろ過後の溶液の吸収スペクトルの測定結果である。図3のナフトキノンの各 pH の曲線は、 λ 455nm に強い吸収ピークと λ 345nm にややブロードなピークが認められ、色素は可視部 λ 455nm に主ピークを有する黄橙を呈する。各曲線は pH が高くなるに従いピーク波長の吸光度は増加し、明らかに差が認められる。この図から pH 3の曲線は最も吸光度が低いので溶解性が低いこと、また pH が高くなるに従い曲線はシャープになり吸光度の増加も顕著で、色素の溶解性が高くなることを示している。一方、図4のヘナの吸収スペクトル曲線はナフトキノンに比べ吸光度は低い、pH 7以上になると λ 455nm 付近にピークが表れ色素ローソンの存在が認められる。なお、ヘナの場合、pH 5.1以下では吸収ピーク（ λ 455nm）は消えてブロードな曲線を示し、色素ローソンの存在は明確に認められないが、ナフトキノン同様 pH が高い方が色素の溶解性が高くなることがわかった。得られた両者の吸光度を比べたところ、ヘナに含まれる色素量は全重量のほぼ10%以下と推測した。

3.3 ナフトキノンとヘナの羊毛に対する染着性

ナフトキノンとヘナを用いて pH 3、5、6、7に調製した染浴で50℃、60分間振とう染色を行い、乾燥後測色した染色布の K/S 値- λ 曲線を図5と6に示す。ナフトキノン溶液は0.02gを2-メトキシエタノール0.2mlで溶解し、Buffer（20ml）と水で全量50mlに調製したものを、また、ヘナの染料溶液は1.25g/150ml抽出液20mlを Buffer

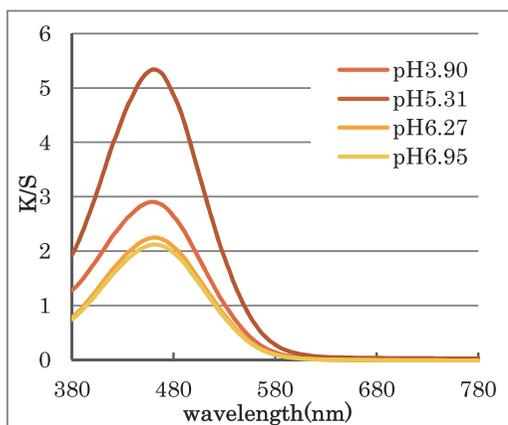


図5 ナフトキノン染色布の K/S- λ 曲線
0.02g/50ml（濾過）、50℃、60min（凡例 pH は染色後の値）

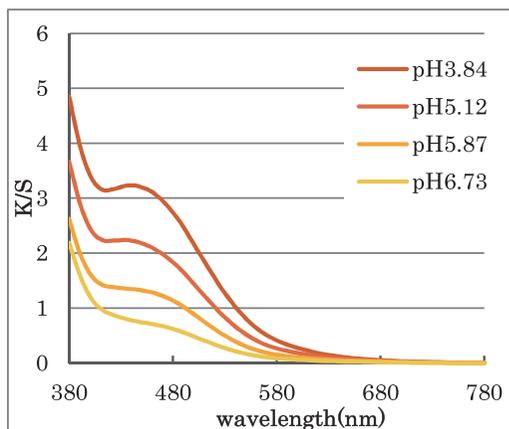


図6 ヘナ染色布の K/S- λ 曲線
1.25g/50ml（濾過）、50℃、60min（凡例 pH は染色後の値）

(20ml) と水で50ml に調製したものを、両方とも濾過を行い染色に用いた。

図5のナフトキノン染色布の曲線は λ 455nmに明瞭なピークをもつ黄橙を呈し、ピーク波長のK/S値は染浴pH 6.95 \approx 6.27 $<$ 3.90 $<$ 5.31の順に増加している。一方、図6のヘナの曲線は λ 455nm付近の吸収は認められるが、波形はブロードで色調は黄褐色を呈する。これはヘナには色素ローソン以外にも不純物が含まれるため、それらの成分が色目に影響していることを示している。また、ヘナのK/S- λ 曲線のK/S値(λ 455nm)は染浴pHが低下するに従い、言い換えると酸性が強いほど染着が増加した。この結果は、3.2で述べた溶解性とは相反しており、両者とも色素の溶解性は染着性に関与していないことを示す。すなわち、これらの現象からヘナの色素は難溶性の分散染料型で、繊維への結合力は水素結合やファンデルワールス結合などの物理的結合力が支配していると考えられる。なお、本実験に使用した羊毛の場合、浴pHにより酸性側では繊維はアミノ基の正電荷が増加し、等電点以上になるとカルボキシル基の負電荷が増加することを踏まえると、3.1のナフトキノン溶液の液性(pH)と構造変化において述べたように、浴pHの低い溶液中では色素構造内の水酸基は未解離状態で物理的に吸着する。しかし、pHが高くなると水酸基は徐々に解離し負電荷が増えるため、羊毛と色素の負電荷同志の反発により染着が低下したことが窺える。このように、ヘナのpH変化による染着性は色素以外の不純物の影響もあるが、羊毛繊維の表面電荷が正(プラス)に傾く酸性側で染着増加を示すことがわかった。ただし、ナフトキノンの場合はヘナ同様に酸性側での染着性は高いもののH3よりもpH5の方が大きく増加した。この要因として、ヘナの染着性は配糖体グルコースの存在が影響していると考えられる。

ここで、染着性におよぼすヘナ抽出後の濾過の影響について染浴pH3で調べた結果を図7のK/S値- λ 曲線に示す。図中のヘナ無濾過は不純物などが含有するため濾過に比べ曲線の吸収ピークは消えブロードになるが、K/S値は増加しており溶液中に存在する他の成分も少なからず染着性に影響していることを示す。また、無濾過の曲線には λ 670nmに弱い吸収ピーク

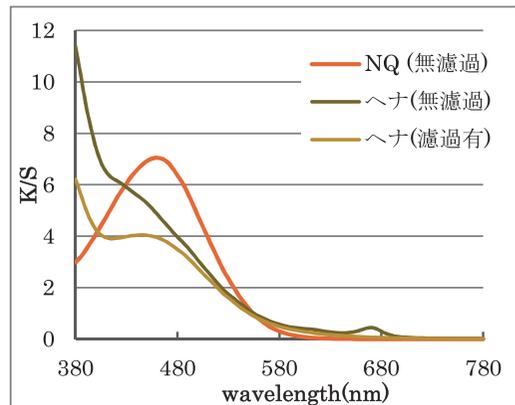


図7 ヘナとナフトキノン染色布のK/S- λ 曲線、ヘナ：0.583g/50ml、NQ：0.02g/50ml、50 $^{\circ}$ C、60min、pH3

クが認められ、図中のナフトキノンの曲線には対応する吸収ピークは認められなかったことから、これはヘナのローソン以外の色素成分であると考えられる。この成分について B. M. Badri らはルテオリンを挙げているが、本実験においてルテオリン試薬の吸収スペクトルを測定したところ、 λ 670nm の吸収ピークは検出できなかった。

3.4 羊毛に対するヘナの染色速度曲線

ヘナの羊毛染色における染色時間と染料表面濃度 (K/S 値) の関係を温度 30℃、50℃、70℃ で調べた。図 8 (a) は染浴 pH 3、(b) は染浴 pH 5 における各染色速度曲線を示す。染色は 15、30、60、90、120、150、180 分個別に染色し、測色から得られた K/S 値 - λ 曲線の吸収ピーク波長 (λ 455nm) の K/S 値をプロットしたものである。

図(a)、(b)ともに、加温に伴い曲線の K/S 値は増加するが図 (a) の pH 3 の曲線は 30℃ < 50℃ \approx 70℃ となり、30℃ は大きく低下している。一方、(b) の pH 5 の曲線は 30℃ \approx 50℃ < 70℃ となり、70℃ の K/S 値は 30℃ の約 2 倍に増加しているが、pH 3 の 30℃ 曲線と K/S 値はほぼ同じで、pH 3 の染着性には大きく及ばなかった。このように、ヘナの染色では加温により染着性は増加するが、pH 3 の 50 と 70℃ はほぼ同一曲線となった。

また、図(a)、(b) から明らかなように、各温度曲線は K/S 値に差はあるものの時間経過に伴い徐々に K/S 値は増加傾向を示し、染色 180 分においても平衡状態には至らなかった。これらの波形からもヘナの性質は分散染料型とみなすことができ、羊毛への染着は、繊維内の細孔と自由体積拡散を利用して起こるファンデルワールス等の物理的な結合で

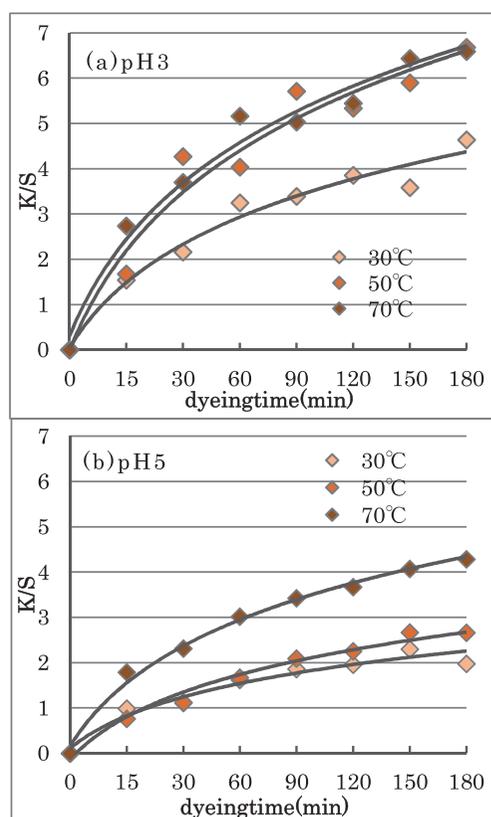


図 8 ヘナの羊毛に対する染色速度曲線
pH 3(a)、pH 5(b)、30、50、70℃ / 15 - 180min
濃度 : 0.583g/50ml、浴比 1 : 100

あることを示唆している。なお、ヘナの溶解性は低いと比較的分子が小さいため、染料濃度を高くすればそれだけ繊維内への吸着が進むことも確認した。

3.5 ヘナ染色に及ぼす金属の影響

ヘナ色素のローソンの構造はカルボニル基とオルト位の水酸基の間で金属とキレート形成の可能性をもつ。そこで3種の金属（硫酸第一鉄(Fe)、硫酸銅(Cu)、塩化カルシウム(Ca)）による色目への影響について検討した。図9(a)はヘナ染浴中に各金属溶液を一定濃度になるよう混合し染色した同浴染色（pH3と5）のK/S- λ 曲線である。

図から明らかなように、同浴（pH5）のK/S曲線は無媒染とほぼ同波形を示しつつK/S値（ λ 455nm）は無媒染<Cu<Fe<Caの順に増加した。この結果は、金属イオンが色素や繊維に結合していることが推測できるが、3種の添加金属の色目の特徴が全く表れず染着増加も大きなものではないことから錯体形成については疑わしい。そこで金属と色素のキレート結合が起こりにくいpH4以下の条件としてpH3の同浴染色結果を点線で示した。図中のpH3の各曲線はいずれもpH5の曲線に比べ、ピーク波長付近のK/S値は僅かに増加し波形はブロードになるも、無媒染の波形と類似しており金属との結合によるものではないことを示している。すなわち、同浴における3種の添加金属と色素は錯体を形成していないことが推察できる。

続いて、図9(b)にヘナ染浴（pH5）で染色後、3種の媒染液（pH5と7）で振とう媒染した結果を示す。媒染液（pH5）の場合、K/S曲線は無媒染より増加したのはFeのみで、そのK/S値は可視波長全域で増加し緑褐色を、また

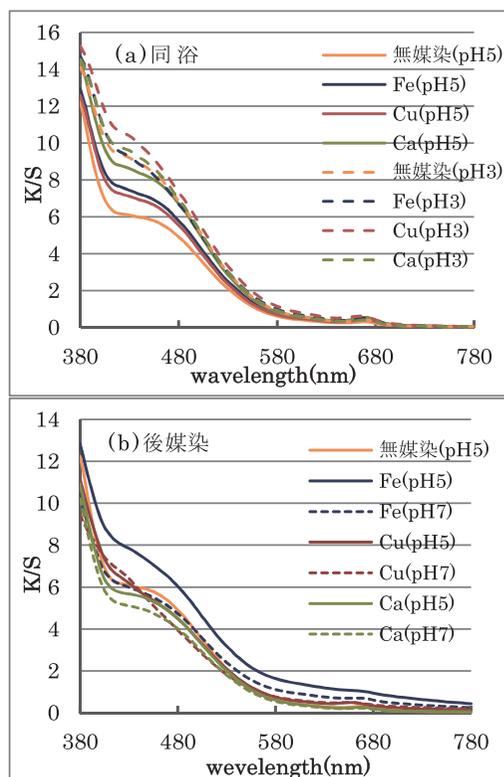


図9 ヘナ染色布の金属添加のK/S- λ 曲線、同浴（pH3、5）：(a)、後媒染（pH5、7）：(b)、0.3g/50ml、Me濃度： 9.18×10^{-7} mol/L、50℃、60min

Cuは無媒染より若干低下すると同時に吸収ピークが不明瞭な茶褐色を呈し、Caは同波形でも僅かに低下した。これは媒染浴中での色素の脱落も考えられるが、媒染浴のpHの影響も考慮し、pH7に調製した金属液の媒染結果を図9(b)の点線で示した。図から、CuのK/S曲線はpH5とほぼ同波形であるが、その他の曲線はpH5の曲線より低下し、媒染浴のpHを上げてても染着性にはほとんど寄与しなかった。この結果は、後媒染においても色素と金属はキレート形成が困難なことが窺えるが、pHにより多少濃淡の差はあるもののFeとCuは色相に変化が認められ、色目について見れば、先媒染より後媒染の方に金属との結合の影響が表れやすいことが示された。

これらの同浴と後媒染(pH5)染色布の日光堅牢度試験の結果を図10(a)(b)のa*b*色度図に示す。図(a)の同浴の場合、各染色原布の色度はa*軸21~23、b*軸40~42の範囲に集中し、各金属の色目は無媒染も含め近似色であることを示す。また、20hr照射後の結果は中心軸方向に僅かにシフトするがいずれもほぼ同位置にある。一方、図(b)の後媒染では、同浴に比べるとばらつきが見られ、FeとCuは無媒染やCaに比べると中心軸0を基点に色相方向に引く同一線上からややずれており、無媒染とは若干異なる色相を呈する。また、20hr照射後はいずれも中心軸方向にシフトし色度は低下した。

測定で得られたa*b*値および色差(ΔE)を表1に示す。この表の色差を見ると同浴の場合、3種の金属の色差は11.3-12.0、後媒染の色差は10.4-11.9でほとんど差は認められず、目視判定結果でもいずれも3級となり、日光堅牢度は無媒染も含め比較的良好であった。

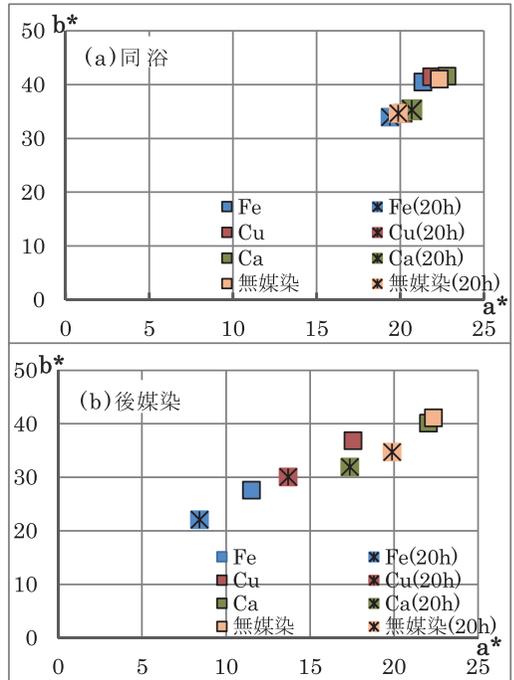


図10 ヘナ金属同浴染色布と後媒染布のa*b*色度図
同浴(pH5)：(a)、後媒染(pH5)：(b)、Me濃度： 9.18×10^{-4} mol/L、50°C、60min、光照射(20h)

表1 ヘナ金属同浴染色布と後媒染布の測定値 (a*,b*, ΔE)
同浴染色 (pH5)、後媒染 (pH5)、光照射 (20h)

	同 浴			後媒染		
	a*	b*	ΔE	a*	b*	ΔE
Fe	21.4	40.5	—	11.5	27.6	—
Fe (20h)	19.4	34.0	12.0	8.42	22.1	10.4
Cu	21.9	41.5	—	17.6	36.9	—
Cu (20h)	20.2	34.7	11.9	13.7	30.1	10.9
Ca	22.8	41.6	—	22.1	40.1	—
Ca (20h)	20.7	35.3	11.3	17.4	32.0	11.9
無媒染	22.3	41.1	—	22.3	41.1	—
無媒染 (20h)	19.9	34.7	12.4	19.9	34.7	12.4

4. ま と め

本研究では、従来からヘアダイとして使用されているヘナの染色において、羊毛繊維をモデルとし最適な染色条件等の知見を得るためヘナとナフトキノンを比較しながら検討を行った。

まず、ヘナの水に対する溶解性はpHが高くなるほど高くなるが、羊毛に対する染色性では低pHの酸性側で増加し、溶解性は染色性に直接関与しないことがわかった。この結果から、ヘナは色素ローソン以外にも不純物を含む分散染料の性質と類似しており、繊維への吸着はファンデルワールス力などの物理的結合力が主となることを確認した。これについては、ヘナの各温度における染色速度曲線において、染色時間180分でも染色平衡に至らなかった結果からもその結合力の支配を示している。染色温度では酸性 (pH3) と弱酸性浴 (pH5) において $30^{\circ}\text{C} < 50^{\circ}\text{C} < 70^{\circ}\text{C}$ と加温により増加し、pH3は弱酸性のpH5よりも染色は高く50と70 $^{\circ}\text{C}$ の染色性はほとんど変化がなかった。なお、酸性浴での染色増加の理由としては羊毛繊維の表面電荷と色素の水酸基の解離状態が影響していると考えられる。

続いて、ヘナ染色における金属とのキレート形成について同浴と後媒染で調べた。同浴pH5では僅かに金属無添加に比べK/S値が増加したが、キレート形成が困難とされる染浴pH3に調製し同様に染色したところ、金属錯体の色目の特徴が認められずpH5の染色布とほぼ同じ波形となり、ヘナと金属はキレートしていないと推測した。一方、後媒染浴のpH5においてCaを除くFeとCuは無媒染に比べるとK/S値は大差ないものの曲線波形に変化が認められ、Feは緑褐色、Cuは茶褐色と呈色に差

が表れたが、この変化は後媒染浴 pH 7では明瞭に認められなかった。以上の結果から、ヘナは後媒染でもキレート形成はやや困難と見做せるが先媒染に比べると金属結合は起こりやすいと考えられる。また、同浴、後媒染染色布の測色結果を a*b* 色度図上に表すと、同浴に比べ後媒染の色目の差は明らかになり、日光堅牢度試験20hr照射の結果も比較的良好なことが示された。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり実験にご協力いただきました京都女子大学（H25年度卒業）谷口葵、平田早紀、若松麗也さんに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- ・荒井泰裕：「最新 ヘアカラー技術 — 特許にみる開発動向 —」、フレグランスジャーナル（2004）
- ・塩田 要：「若々しく美しい髪を保つために トリートメントヘアカラーヘナ」、学陽書房（1998）
- ・林 孝三：「増訂 植物色素 実験・研究への手引き」養賢堂（1980）
- ・刈米達夫：「最新 植物科学 第二改稿版」廣川書店、（1974）
- ・繊維応用技術研究会編：「染色って何？」繊維社、（2014）
- ・B. M. Badri & Burkinshaw、*Dyes and Pigments*、22、15-25（1993）
- ・<http://www.google.co.jp/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAYQjB0&url=http%3A%2F%2Fhappypdx.jugem.jp>

藍蓼から得た沈殿藍と各種藍染材を用いた 化学建て染色の比較研究

麓 泉

キーワード：すくも藍 藍玉 インド藍 合成藍 還元電位

1. 緒 言

世にいう「正藍染」は、奈良時代以降から引き継がれてきた「発酵建て」の藍染めが起源とされている¹⁾。世界各地の伝統的な藍染めには、それぞれの地域に適した藍植物が使われ、往時の西欧およびアジアの亜寒帯では大青（Woad：アブラナ科）が使われた。日本を含めたアジアの温帯では主として藍蓼（タデ科）が使われ、中国南西部や沖縄などの亜熱帯では主に琉球藍（キツネノマゴ科）、そして、南インド、アジア南西部、アフリカ、中南米の熱帯では、灌木の木藍（マメ科）が主に使われてきた。

また、大青の亜種であるホソバ大青（中央アジア）やエゾ大青（北海道の稀少種）が往時には用いられた。木藍の亜種であるナンバンコマツナギやタイワンコマツナギは、沖縄や台湾で使われてきた。

それらは、生葉や、乾燥葉を藍染めに用いる場合もあるが、商取引や貯蔵のために、藍蓼の葉は発酵作用を利用して堆肥状に濃縮加工した葉（すくも）藍や、球状・角状の「藍玉」とし、需要地に運ばれて発酵建て染色がおこなわれた。木藍の葉は水に漬けて藍色素の配糖体（インジカン）を溶かし、液面乱打で空気を導入して、酸化沈殿する藍色素を濃縮・乾燥し、固形の「藍錠」、または粉状にしたインド藍が西欧に輸出された。インド藍は色素濃度が高いために、輸入先の西欧では大青の栽培が衰退に導かれることとなった。

一方、沖縄では、琉球藍の葉から沈殿藍をつくるが、水に浸漬している過程の発酵で副生する酸を石灰で中和するために、石灰が含まれた製品になる。

これらの天然藍に対し、近世のヨーロッパで産業革命を招いた石炭文明は、安価で高純度の合成藍を出現させることとなり、それまでの輸入インド藍の取引をほぼ絶滅に追い込むことになる。それと共に、発酵建てが不可能な合成藍の染色のために、種々の化学建てによる染色法が開発された。

化学建ては天然藍に対しても応用することができ、長期の発酵調整を要する発酵建てに対して即席で行え、且つ色の再現性が高いので、本報においてもハイドロサルファイトを還元剤とした化学建てで染色実験をおこなった。

また、本報の実験では、気温の高い沖縄地方で琉球藍に対して用いられている沈殿藍の作製技法を、本土中部の温帯域において栽培した藍蓼に適用して沈殿藍としたほか、藍玉の試作もおこなったので、これらの試作染材の染色性を、前記、化学建て実験によって各種藍染め染材と比較検討した。

2. 材 料

2.1 染 材

2.1.1 藍蓼からの沈殿藍（以下、「沈殿藍」と略称する）の作成²⁾

写真1の上図は、名古屋市内で栽培した藍蓼の葉900gを12ℓの水につけて、炎天下に置いた2日目の状態。下図左は、14gの消石灰を加えて攪拌し、青色に泡立っている状態で、沈静化したのちに上澄み液を取り去り、沈殿物を底の浅い容器に移して乾燥させると、下図右のような藍錠ができた。これを砕いて粉状の沈殿藍とした。



写真1 上 : 藍蓼の葉を水につけ込んで2日目
下左 : 消石灰を加えながら攪拌して泡立った状態
下右 : 沈静化した液の上澄みを取り去り、沈殿物を乾燥

2.1.2 インド藍

インド藍と称せられるものも一種の沈殿藍である。木藍の葉を水に浸して藍色素成分のインジカンを溶かし、ささら状の竹や木の枝ではげしく水面を打ち、空気を送り込むことによって、インジカン→インドキシル→（酸化・二量化）→インジゴとする。インジゴは水不溶性のため沈殿するので、沈殿槽を階段状に設けて上澄みを流し去る。泥状に堆積した沈殿藍を型に入れて乾燥固形化し、「藍錠」として製品化するか、または粉状に砕いて製品とする。沈殿工程において石灰などの添加剤を用いないのが特徴である。

本報の実験に用いたインド藍は、藍熊(株)が販売する粉状品を用いた。

2.1.3 エルサルバドル産藍

中米エルサルバドル産のインド藍と見なされるが、沈殿工程の最終段階で少量の石灰が添加されるともいわれ、「北の藍染織工房」から提供された。本報告では、以下、エルサルバドル藍と仮称する。

2.1.4 すくも（染）藍

藍蓼の葉を堆肥状に濃縮加工し、藍染めの原料として広く流通しており、徳島県の吉野川流域で栽培された阿波藍のすくも藍が著名である。

本報の実験には藍熊染料(株)から入手した高品質製品を、すくも藍（上級）とし、(株)田中直染料店から購入した低品質製品を、すくも藍（並級）とした。実験では何れも自然乾燥して重量を安定化してから使用した。

2.1.5 藍 玉

蓼藍の葉を発酵させてすくも藍の状態に近い状態で水で練り、球状に丸めて乾燥したものを藍玉と称するが、沈殿藍を角形の枠に嵌めて乾燥した固形物を藍玉と称する場合もある。

本報の実験では、自家栽培の藍蓼の葉を用い、すくも藍に近い状態から作製した（写真2）。



写真2 藍玉（自家製）

2.1.6 乾燥藍

本報の実験では、自家栽培した藍蓼の葉を乾燥させて貯蔵しておいたものをそのまま用いた。

2.1.7 合成藍

旧三井化学工業(株)製の Mitsui Indigo Pure EX を用いた。

2.2 使用薬品

藍色素インジゴを、溶解型のロイコインジゴとするための化学建てに必要なアルカリ剤として、化学用無水炭酸ナトリウムを用い、還元剤には化学用ヒドロサルファイトを用いた。

2.3 被染布

市販の綿ブロード40番を、適当に切り分けて被染布とした。前処理は特におこなわず、そのまま染色に用いた。

2.4 還元電位

藍染浴内にて藍色素インジゴをロイコインジゴの状態を保つためには染浴内の酸化還元電位を、 -600mv 以下とする還元状態に保たなければならない。本報の実験における染浴中の電位測定には、業務用酸化還元電位計 ORP プロ [佐藤商事(株)] を使用した。

3. 染色実験方法

藍を仕立てる液に使用するアルカリ剤は、発酵建ての現場では藁灰や木灰の灰汁と消石灰が使われ、化学建てには苛性アルカリが常用されていて、何れも浴の pH を 10 以上とするのが普通である。しかし、本報の実験では、あえて、炭酸ナトリウムのみを用い、浴の pH を 9 以下に抑えた。これは、予備実験によって藍色素インジゴの還元は 9 以上の高い pH 値でなくてもよいことが判っていたからである。因みに、ブルームインジゴやスレン級の建染め染料はこの pH 値では還元溶解しない。染浴の pH 値が低い方が絹、羊毛などのタンパク繊維の染色では繊維基質を傷めないのが好都合であり、小児などの生活弱者に対しても安全な藍染めを体験させることができる。

このコンセプトは、絹に対する乾燥藍葉を用いた藍染めのヒドロ建て染法³⁾とし

て、覚覧会がキャンピング指月林で実施してきた染色講習に適用して実用化しており、この方法を、綿布を染める本報の実験方法にも応用した。実験では、300mlのガラスビーカーに適量の染材を入れ（合成藍の場合はロート油2滴で練る）、200mlの水を注いでよく攪拌し、無水炭酸ナトリウム2g（10g/ℓ）を添加して60℃～70℃に温度を上げ、ヒドロサルファイト2g（10g/ℓ）を少量ずつ添加攪拌して藍色素を還元した。

上記方法で、2.1.1.の実験で得た沈殿藍を用いた場合の還元浴は、写真3に示したように、溶解還元状態が良好であった。pHは8～9の範囲で、還元電位は-700mv程度であった。正藍染めに準じた実験で藍染めを成功に導いた際の還元電位は-600mvであったから、還元力は十分であると考え⁴⁾。因みに、正藍染めの現場（兵庫県篠山、前川染工、1975年）における藍甕内の還元電位は-680～740mvであった。

ただし、合成藍を用いた場合には溶解還元³⁾に約20分間を要し、還元浴は不透明で、未溶解分の存在を疑わせる状態であるが、苛性建て法では5g/ℓの苛性ソーダを添加したためpHは11、還元電位は-950mvとなり、溶解還元状態は良好であった。

写真3の沈殿藍還元の場合は、染材に含まれている消石灰が藍色素の還元溶解に寄与していることが考えられるが、この場合、一般化学で伝えられる化学反応式（1）で指摘されているような、苛性ソーダ複成の影響が顕著に実証されるほどの高いpH値にはならなかった。



写真3 沈殿藍の還元状態（炭酸ナトリウム
ヒドロサルファイト 各10g/ℓ）
60～70℃



したがって、染材に伴って持ち込まれた消石灰は、緩衝剤としてアルカリ度の維持に貢献する程度の影響を与えたに過ぎないと考えられる。

次に綿ブロードの被染布1.5gを入れ、60℃で20分間、均一に染色した。染色後は染色布を広げて吊り下げ、空気酸化による発色を見届けた後（その間に一度、上下を逆にして吊り直す）、水中を二、三度ぐらして再び空中に吊り下げ、暫時放置して乾かないうちによく水洗して自然乾燥した。

4. 結果と考察

それぞれの染色布の表面色をミノルタ分光測色計 CM2600d で測色し、吸収スペクトルを図1に示した。縦軸の吸光度が高い方が染着濃度大である。

図1において、沈殿藍で染めた場合の吸収スペクトルについて見ると、インド藍で染めた場合の吸収スペクトルに最も近い位置にある。ただし、染色液の染材濃度をインド藍の3倍に設定しているのので、染着濃度がほぼ同じ状態であれば染材中の藍色素密度が約3分の1と想定できることになり、沈殿藍中の色素濃度は、インド藍のほぼ3分の1程度に近いということになる。これは消石灰を用いて沈殿させたために、色素成分がインド藍の3分の1に近い状態に薄められた、と解釈してもよいであろう。

また、蓼藍を原料としているにもかかわらず、スペクトルの波形が木藍を原料としたインド藍染めのスペクトルとよく似ていることも興味深い。その上さらに、図2の

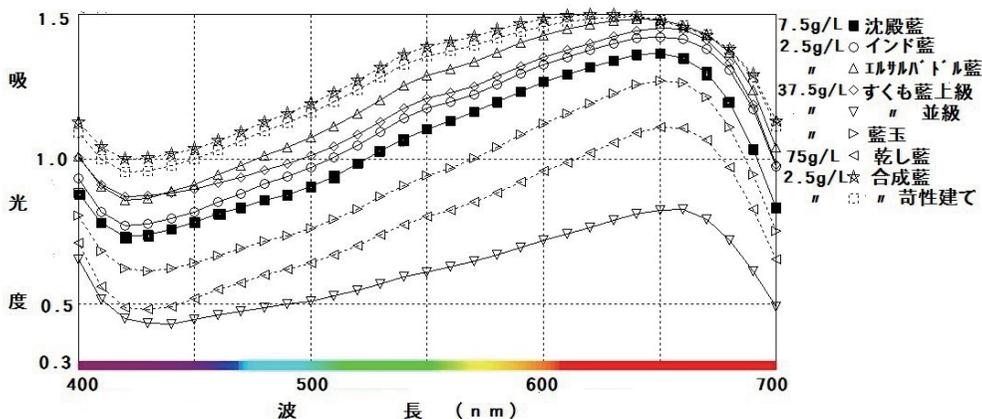


図1 藍染色布表面の吸収スペクトル（表面色は吸収スペクトルの補色）

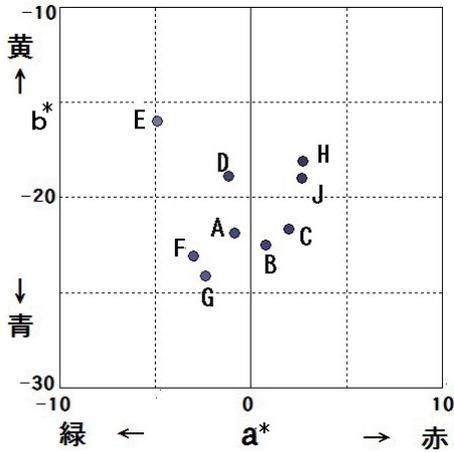


図2 藍染色布のL*a*b*色度図

- A：沈殿藍
- B：インド藍
- C：エルサルバドル藍
- D：すくも藍上級E
- E：すくも藍並級
- F：藍玉
- G：乾し藍
- H：合成藍
- J：合成藍（苛性建て）

色度図をみると、沈殿藍による染色布（A）の色度がインド藍による染色布（B）の色度に最も近いこともわかる。

図2の自家製藍玉による染色布（F）は、染材量をすくも藍の場合と同量用いているが、すくも藍並級（E）に比べると青く染まっています、図1で比較しても、より高濃度に染まっていることが明らかであるから、藍玉の出来具合は比較的良質であったと判断された。

なお、図1において、エルサルバドル藍が同濃度で染めたインド藍に比べて濃く染まっていることも興味を惹く。原料がどちらも木藍であるとすれば、葉の出来具合、または製藍技術の差によるのであろう。

その他、図1で気がつくこととしては、インド藍、エルサルバドル藍などと染料濃度を同じとした合成藍が、それらに比べて、さらに染着濃度が高くなっている。合成藍の色素成分はほぼ90%以上と純度が高いために、予想された結果ではあるが、苛性建てで染めた場合の染着濃度の方がむしろ減少気味となることが示された。

その理由は藍色素の溶解性を高めたことにより、染液中の色素のエントロピーが増大したためと考えられる。なお、それぞれの染材濃度は材料の形態に応じて変えているのであるが、いずれの場合も被染布に対して過剰な量を用いている（合成藍、インド藍、エルサルバドル藍は被染布の33% owf、沈殿藍はその3倍、すくも藍と藍玉は

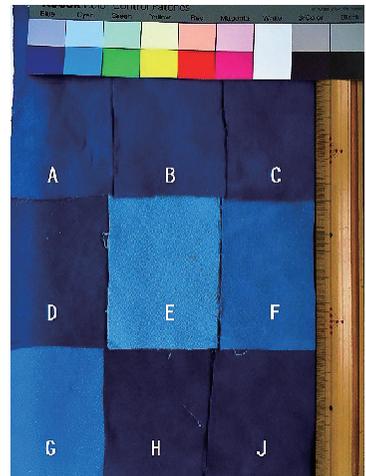


写真4 各染色布の実写

さらにその5倍、乾し藍は沈殿藍の10倍量)。

また、いずれの場合においても残浴を取り置き、染めた翌日にその液で継続染色を行った(その都度、初浴の半量の無水炭酸ナトリウムとヒドロサルファイトを追加)。この継続染色は二回繰り返したが、継続一回目、二回目ともに、染着濃度は初浴の場合とほぼ同様であった。(合成藍の炭酸ナトリウムとヒドロ浴の場合は初浴よりもやや濃色に染まった。その理由はアルカリ度が増したために初浴中に存在した未溶解の色素が溶解還元したものと思われ、還元電位は -750mv 程度にまで増大した。)

このように、継続染色が可能となった結果によって、本研究実験の初浴に用いた染材量の設定コンセプトは、正藍染めで藍瓶を用いた発酵建ての継続染色に近い状態を導くこととなった。

また、このような継続染色を重ねることで濃紺染めも可能であることが容易に想定できる。

5. むすび

本研究の目的は、自家製の沈殿藍について、pH値の低い状態(pH8~9)で化学建てを適用した場合の染色性を確かめ、また、同じ方法で他の藍染め染材(乾燥藍葉、自家製藍玉、すくも藍、インド藍、合成藍等)を染めて、それらと染色性を比較することにあつた。

実験によって得た結果からは、自家製沈殿藍を用いてインド藍に近い染色効果を得るには、ほぼ3倍量を用いればよいことがわかつた。

また、実験に適用した化学建ての条件は、沈殿藍による染色に十分な還元・溶解を与えたばかりでなく、その他の藍染材による場合においても、合成藍以外は何れも実用染色を行え得る還元性と溶解性を示して、綿布を染め得ることが確認された。

なお、天然藍を原料とする各種染材を用い、炭酸ナトリウムのみによるアルカリ度の低い条件を設定することを基本とする安全性の高い本報の藍染色方法は、キャンピング指月林における染色講習の実績(綿・絹双方に対する乾し藍による染色)をも踏まえて、絹繊維など、アルカリに敏感な繊維に対する化学建て藍染めに、最も適合することを確信した。

(謝辞) キャンピング指月林の覚誉会職員各位には、乾し藍による絹布と綿布の藍染めを含む染色講習で、毎年ご助力いただいていることを深く感謝します。

文 献

- 1) 原色染織大辞典、p. 527 (1977) 淡交社刊
- 2) 麓 泉；ミニ染色講座 (10)： <http://www005.upp.so-net.ne.jp/fumoto/linkp21.htm> (1999)
- 3) 麓 泉；葆光10号、p. 10 (1998)
- 4) 麓 泉；藍の話と実験その3、衣生活研究、vol. 2, No 34, p 71 (1975)

《執筆者紹介》



(所長)

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 徳 山 孝 子
職歴 神戸松蔭女子学院大学人間科学部教授
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 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



(顧問)

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

2015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二条南入

Tel 075 (211) 4171