

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 35 号

2024年3月

覚 誉 会
織 維 染 色 研 究 所
論 文 集

葆 光

第 35 号

2024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

羊毛繊維の酸性媒染染色における クロムによる後媒染機構	3
--------------------------------------	---

上甲 恭平

顔料（弁柄色）の赤色における インクジェットプリンターの顔料インク染めの 表面分析とイメージ効果	23
--	----

徳山 孝子

藍生葉の染色法に関する一考察 — 染色表面濃度に及ぼす染浴条件 —	31
--	----

坂田 佳子

ハイノキの灰を媒染剤とした ムラサキ色素による羊毛布の染色	45
--	----

麓 泉

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第35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て、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・付属染料植物園」の環境整備を進めております。

2023年度の来場数は、1420名で、昨年度（1042名）比36%増、コロナ禍前2019年度（1548名）の九割の水準まで回復しました。この一年を振り返るうえで、五月にコロナウィルスの感染症法上の位置づけが変わり、三年余りに及んだコロナ禍が終わったことは一つの大きな区切りでした。日常生活においても、指月林の活動においても、一部の対策は残しつつも、ようやく見慣れた光景が見られるようになりました。長期のオンライン授業で孤独を味わった後に、子供たちが集う指月林での活動が再開した時には、どのグループにも静かな興奮と解放感がみられました。同じ場を共有して、互いの反応を肌で直接感じ取ることができる、この経験は、やはりかけがえないものだと痛感したように思います。隔離を余儀なくされたからこそ、対面での人とのやりとりが貴重なものとして再発見されたとも言えるでしょう。

「繊維染色研究所」では、本年度をもって顧問であった麓泉先生が退任されました。弊財団の繊維染色研究は、日本で最初の合成繊維ビニロンの発明で文化勲章を受けられた桜田一郎先生主導のもと、昭和57年（1982）、外部研究者の協力による委員会のかたちで始まりました。その後、桜田先生の愛弟子である相宅省吾先生（京都工芸繊維大学名誉教授）を初代所長として、昭和61年（1986）、総勢6名で研究所を設立、実験室を西陣地区に賃借して研究を積み重ねました。平成2年（1990）、自前の施設をキャンプ指月林と同じ敷地内に建築、2回の増設を経て今日に至ります。麓先生は委員会以来のメンバーで、林家慶三所長（第二代）のあと、平成16年（2004）から11年間、所長（第三代）を務められました。また、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。多大なご功績に感謝、御礼申し上げます。現在、上甲恭平所長（第四代）のもと充実した研究が続いています。皆様のご理解ご高配に感謝して、発刊の挨拶に代えさせていただきます。

令和6年3月
公益財団法人覚誉会

羊毛繊維の酸性媒染染色におけるクロムによる後媒染機構

上 甲 恭 平

1. 緒 言

染色の技法の一つに金属媒染法があるが、本会においても頻繁に取り上げられている。金属媒染の目的には、主に色目の濃染化と高堅牢度化が挙げられるが、天然染料染色においては前者に、合成染料では後者に重きがおかれている。平成 28 年度において羊毛繊維の酸性クロム (Cr) 媒染染色を取り上げ、その結果、媒染過程において重クロム酸カリウム添加量により媒染染料の錯塩構造が異なり、重クロム酸カリウム添加量が少ない場合は、媒染過程で重クロム酸カリウム [Cr(VI)] が還元されることで生成したクロム酸 [Cr(III)] イオンが染料と“染料-Cr(III)”錯塩を、添加量が増加し一定量以上の添加量となった時点で、繊維構成分子の官能基 (アミノ基、カルボキシル基、水酸基 etc.) と結合し“染料-Cr(III)-繊維”錯塩を形成することを報告した。さらに、“染料-Cr(III)”錯塩染料の洗濯堅牢性は、未媒染染料のそれと変わらず、錯塩形成は堅牢度には寄与しないこと、それに対して、繊維とも配位した“染料-Cr(III)-繊維”錯塩染料は、高い洗濯堅牢度を示すことも明らかにした。

羊毛繊維に対するクロム媒染の機構については、「重クロム酸カリウムの沸騰溶液中で重クロム酸カリウムはイオン化して K^+ およびクロム酸水素 ($HCrO_4^-$) イオンを生成する。 $HCrO_4^-$ イオンは羊毛に対して顕著な親和性を持っているため、羊毛を重クロム酸カリウムの溶液に浸すと羊毛繊維に急速に吸収される。その結果、羊毛と接触している溶液の pH 値が上昇し、沸騰下でジスルフィド結合の加水分解が進み、硫化水素 (H_2S) が遊離して繊維に還元側鎖 ($-SH^-$) が形成される。この還元力により繊維内と浴中の両方のクロム原子が Cr(VI) から Cr(III) の状態に急速に還元され、生成した Cr(III) が染料および繊維と配位結合を形成する。」とした機構が広く受け入れられてきた。しかし、この機構では上述の媒染現象を説明するには不十分である。特に、錯塩の中心原子であるクロムが繊維官能基と結合するには染着染料量に対して一定量以上の重クロム酸カリウムを添加しなければならない現象を説明することはできない。

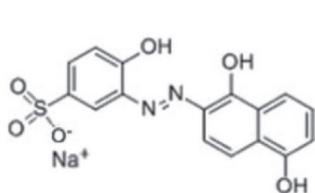
そこで、本年は羊毛繊維のクロム媒染において“染料-Cr(III)-繊維”錯塩形成

の新たな機構を見出すために、媒染過程における様々な媒染条件下での媒染挙動を検討することとした。さらに、得られた結果を総合することから、これまでの羊毛繊維に対するクロム媒染機構全般について見直すとともにクロム媒染機構の再構築を試みる。

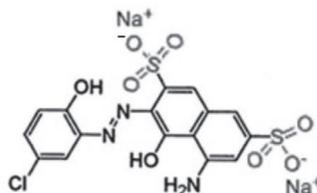
2. 実験方法

2.1 試料および試薬

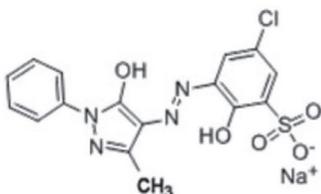
被染試料には、メリノ羊毛サージ生地を使用し、ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液で洗浄したものを染色試料とした。試薬には重クロム酸カリウム、無水ボウ硝、酢酸、重亜硫酸水素ナトリウム、硝酸クロム（Ⅲ）九水和物、硫酸鉄（Ⅱ）七水和物、硫酸銅（Ⅱ）五水和物の試薬 1 級あるいは特級を、均染剤には市販工業製品であるニッコール B-10 および FDN を精製せずにそのまま使用した。



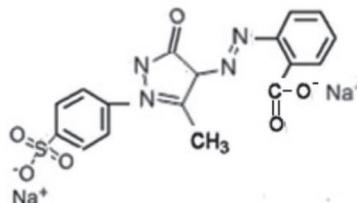
C. I. Mordant Black 9



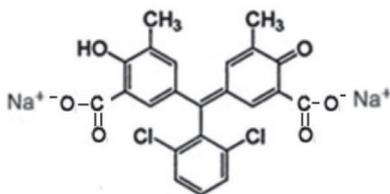
C. I. Mordant Green 28



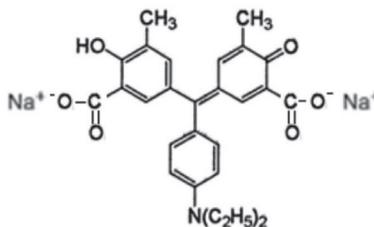
C. I. Mordant Red 19



C. I. Mordant Yellow 8



C. I. Mordant Blue 1



C. I. Mordant Violet 1

図 1 使用した酸性媒染染料の分子構造

染料には、図1に示した酸性媒染染料 C. I. Mordant Black 9 (Black PLW)、C. I. Mordant Green 28 (Chrome Green 3B-N)、C. I. Mordant Red 19 (Chrome Red 5G)、C. I. Mordant Yellow 8 (Chrome Yellow 3R)、C. I. Mordant Blue 1 (P Blue MZ)、C. I. Mordant Violet 1 (Violet TK-R) を精製せずに用いた。

2.2 染色方法

2.2.1 標準染色・媒染法

羊毛布の重量を2gとして浴比を1:25となるように、50mlの蒸留水に染料濃度1.0%~0.25%o.w.f、無水ボウ硝;4%o.w.f. ニッコールB-10;2%o.w.f. FDN320:4%o.w.f.となるように加え十分に溶解した後、60%w/w酢酸水溶液;4%o.w.f.となるように加えて染液とした。なお、染浴初期pHは染料により異なり3.5~4.4であった。

染色および媒染処理は図2に示したプログラムにより行った。まず、調整した染液を染色用ポットに入れ赤外線加熱式ポット染色試験機 (UR・MINI-COLOR:株式会社テクサム技研) に設置し、あらかじめ膨潤処理した羊毛布を投入し、30℃で10分間放置した後、1℃/分で所定温度(40℃、60℃、80℃、100℃)まで昇温して40分間染色した。その後、一旦羊毛布を取り出し、媒染剤を染着量に対して過剰量(2×10⁻²g)加え溶解させた後、再度取り出した羊毛布を投入し、所定温度まで昇温し30

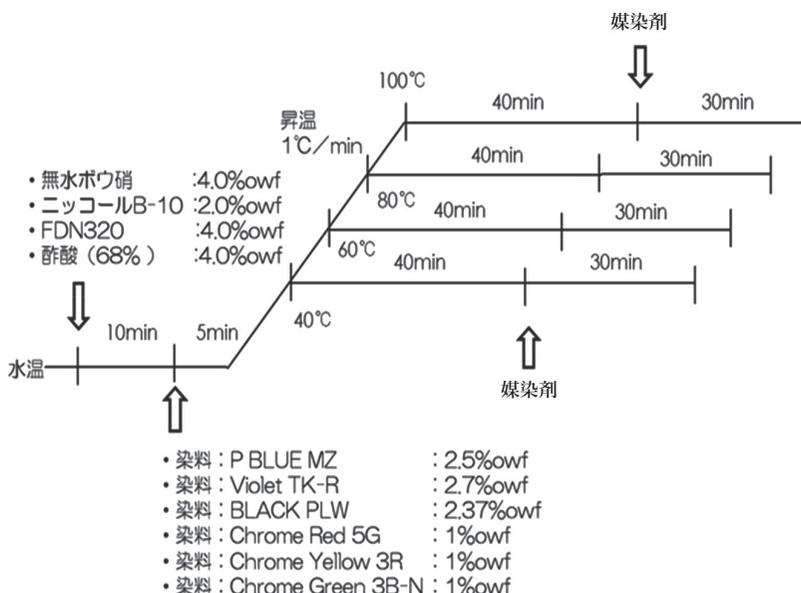


図2 染色温度プログラム設定と染料溶液組成

分間媒染処理を行った。処理後、羊毛布を取り出し水洗、乾燥させた。

2.2.2 重亜硫酸水素ナトリウム添加系染色法

各染料（6種）に対して40℃での標準染色法で染色した後、以下の2つの媒染後処理を行った。(1) 重亜硫酸水素ナトリウム添加重クロム酸カリウム溶液により40℃で30分間媒染を行った。(2) 重クロム酸カリウム溶液により40℃で30分間媒染した後、重亜硫酸水素ナトリウム（0.5%owf）溶液にて40℃で10分間還元処理を行った。いずれの処理においても、処理後、羊毛布を取り出し水洗、乾燥させた。

2.3 金属塩による媒染処理法

各染料（6種）に対して40℃での標準染色法で染色した後、硫酸鉄（Ⅱ）七水和物および硫酸銅（Ⅱ）五水和物を蒸留水に1%owfとなるように溶解した媒染溶液にて40℃で30分間媒染した。硝酸クロム（Ⅲ）九水和物については80℃、100℃での媒染処理を行った。処理後は羊毛布を取り出し水洗、乾燥させた。

2.4 洗濯堅牢度試験

洗濯堅牢度用試験試料は、染色試験片（50mm×50mm）を羊毛布（第一添付白布）と絹布（第二添付白布）とで試料片を挟み四辺を縫い合わせることで作製した。

洗濯試験は、試験溶液としてジャスミン石けん（0.5g/100mL）と試験試料をラウンドオメーター用容器に入れ、40±2℃に設定したラウンドオメーターで30分処理し、その後、試験片を取り出し水100mLで水洗いを2回繰り返した後、ろ紙に挟み水分を除去し、60℃以下のアイロンで乾燥することで行なった。堅牢度の判定は、昼光色蛍光灯の下でグレースケールを用いて変退色および汚染の等級判定を行った。

2.5 染色布および洗濯処理試料の表面染着濃度の測定

染色布および洗濯処理試料の表面染着濃度は、可視領域（380～780nm、10nm間隔）での分光反射率を日本電色工業(株)の分光色差計SA-4000を用いて測定し、クーベルカムンク関数によりK/S値に変換することより求めた。また、 $L^*a^*b^*$ 値も同様に反射率より算出し、染色布と洗濯処理試料の色彩（色度・色調）を色度図（ a^* 、 b^* ）と色調図（ C^* 、 L^* ）で表した。測定は染色布を4つ折りにした状態で4か所行い、その平均を測定値とした。

3. 結果と考察

3.1 重クロム酸カリウム媒染における媒染温度の影響

3.1.1 C. I. Mordant Black 9

図3にC. I. Mordant Black 9を用い40℃、60℃、80℃、100℃で染色した未媒染布および染色後同温度で重クロム酸カリウムを用いて媒染した染色媒染布のK/S-波長曲線を示した。

まず、未媒染染色では染色温度による曲線形状に変化は見られないが、40℃から60℃にかけて染着量（K/S値）が急増し、それ以上の上昇では穏やかに増大する挙動となっている。一方、媒染布では、40℃/40℃媒染布のK/S-波長曲線とそれ以外の媒染布のそれらとは明らかに異なっており、媒染温度により染着染料に対する錯塩反応は異なることがわかる。

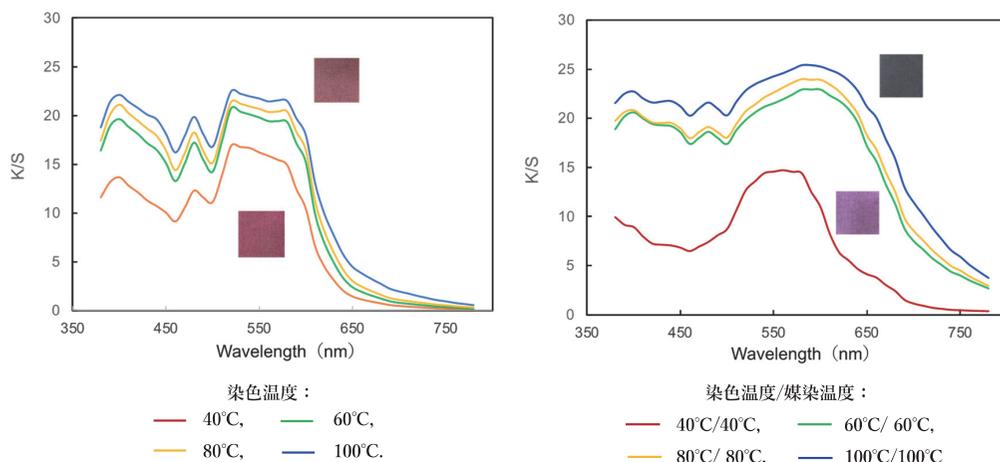


図3 染料 C. I. Mordant Black 9により種々の温度で染色した未媒染染色布と同温度で媒染した重クロム酸カリウム媒染染色布のK/S-波長曲線

これらの染色布の洗濯堅牢度試験の結果を表1に示した。表から明らかなように、未媒染染色布の変退色では染色温度にかかわらず1-2級以下であり耐洗濯性を示さない。それに対して、媒染布では40℃/40℃媒染布は1-2級となっており、この処理により生成した錯塩染料は耐洗濯性を示さないが、60℃以上で媒染処理した試料では4-5級となり耐洗濯性を示した。このことから、60℃以上で媒染処理することにより“染料-Cr-繊維”型錯塩形成されるものと考えられた。なお、表には汚染(色)の堅牢度も示したがここでは紙面の都合上論じないこととした。

表1 種々の染色・媒染温度で染色した C. I. Mordant Black 9 未媒染染色布と重クロム酸カリウム媒染染色布の洗濯堅牢度

染色温度 (°C)	未媒染				染色温度 (°C)	重クロム酸カリウム処理温度 (°C)			
	40	60	80	100		40	60	80	100
変退色	1	1	1-2	1-2	変退色	1-2	4-5	4-5	4-5
汚染色【毛】	5	3	3	2-3	汚染色【毛】	4-5	5	5	5
汚染色【綿】	4	2	3-4	2-3	汚染色【綿】	4-5	5	5	5

3.1.2 C. I. Mordant Green 28

図4は C. I. Mordant Green 28 染色布と媒染染色布の K/S- 波長曲線を示したものである。また、表2にはそれらの洗濯堅牢度結果を示した。

まず、未媒染染色では染色温度による曲線形状に変化は見られないが、この染料も40℃から60℃にかけて染着量 (K/S 値) が急増し、80℃ではほぼ飽和に達し100℃染色で若干染着量が低下する挙動を示した。一方、媒染布では、40℃/40℃および

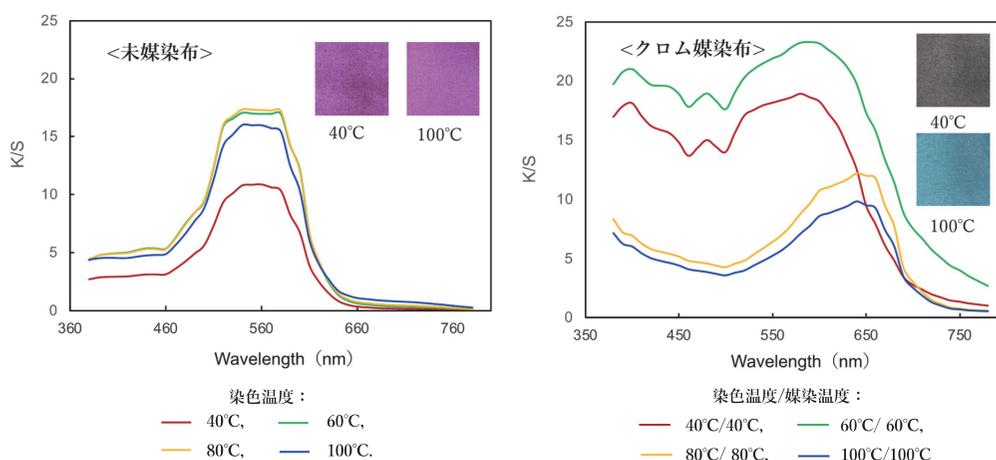


図4 染料 C. I. Mordant Green 28 により種々の温度で染色した未媒染染色布と同温度で媒染した重クロム酸カリウム媒染染色布の K/S- 波長曲線

表2 種々の染色・媒染温度で染色し C. I. Mordant Green 28 未媒染染色布と重クロム酸カリウム媒染染色布の洗濯堅牢度

染色温度 (°C)	未媒染				染色温度 (°C)	重クロム酸カリウム処理温度 (°C)			
	40	60	80	100		40	60	80	100
変退色	1	1	1	1	変退色	3	4-5	4	4-5
汚染色【毛】	5	4-5	4-5	3-4	汚染色【毛】	5	5	5	5
汚染色【綿】	3	3-4	3	3	汚染色【綿】	3	5	5	5

50℃／50℃媒染布のK/S-波長曲線と80℃／80℃および100℃／100℃媒染布のそれとは明らかな異なる曲線（図中に示したサンプルの色目も明らかに異なっている）を示しており、媒染温度により形成される錯塩構造が異なっていることがわかる。

さらに、表1にこれらの染色布の洗濯堅牢度試験の結果を示したが、いずれの媒染布の堅牢度も未媒染染色布での等級よりも高くなっている。特に、60℃以上での処理媒染染色布の等級は4および4-5級となり高い耐洗濯性を示したことから、60度以下で形成される錯塩と80度以上で形成される錯塩構造は異なるものの、いずれも繊維分子鎖の官能基を配位子とした“染料-Cr-繊維”型錯塩を形成しているものと考えられた。ただし、40℃処理布の等級は60℃処理布に比べ低く、80℃処理布も100℃処理布のそれに比べ低い。これについては、確かなことは言えないが、40℃および80℃処理では“染料-Cr-繊維”型錯塩となっていない遊離型の1:1型錯塩染料も含まれているためではと考えられる。

すなわち、高堅牢性を示す“染料-Cr-繊維”型錯塩形成を進行させるにはより高い温度が必要であると言える。なお、この染料の場合、処理温度により構造の異なる錯塩を形成するが、これは、Green 28の分子構造に配位子と作用する置換基に-OH基が2つ、-NH₂基が1つあり、それらの基が平面上に近い位置に存在していることから2種類の錯塩構造が取り得ることによるものと推察される。

3.1.3 C. I. Mordant Red 19

図5にC. I. Mordant Red 19染色布と媒染染色布のK/S-波長曲線を示した。また、表3にはそれらの洗濯堅牢度結果を示した。

未媒染染色では染色温度による曲線形状に変化は見られず、染色温度の増大とともに染着量（K/S値）が順増する挙動を示す。一方、媒染布では、40℃／40℃媒染布のK/S-波長曲線は未媒染染色布のそれとは明らかに異なり錯形成していることはわかるが、それ以外の媒染染色布のそれらとも明らかに異なっている。これは、40℃媒染では媒染が十分に進まず未媒染染料が残存しているためであると考えられる。

これらの染色布の洗濯堅牢度の結果（表3）、未媒染染色布では染色温度にかかわらず1-2級以下であり耐洗濯性を示さない。それに対して、媒染染色布では40℃媒染染色布においても等級は3級を示し洗濯耐性が向上している。さらに処理温度が高くなるにつれ等級が4級、4-5級と高い堅牢性を示した。この結果から、60度以上では“染料-Cr-繊維”型錯塩を形成しているものと考えられた。しかし、60℃媒染染色布のK/S-波長曲線においては、未媒染染料の特性波長のピークが残っている

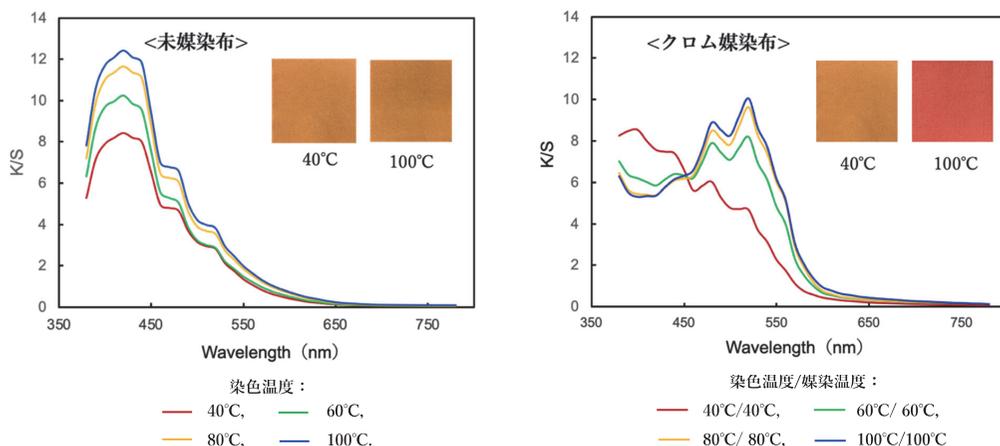


図5 染料 C. I. Mordant Red 19 により種々の温度で染色した未媒染染色布と同温度で媒染した重クロム酸カリウム媒染染色布の K/S- 波長曲線

表3 種々の染色・媒染温度で染色し C. I. Mordant Red 19 未媒染染色布と重クロム酸カリウム媒染染色布の洗濯堅牢度

染色温度 (°C)	未媒染			
	40	60	80	100
変退色	1	1-2	1-2	1-2
汚染色【毛】	3-4	4	3-4	4
汚染色【綿】	3-4	4	4	4-5

染色温度 (°C)	重クロム酸カリウム処理温度 (°C)			
	40	60	80	100
変退色	3	4	4-5	4-5
汚染色【毛】	5	5	5	5
汚染色【綿】	4-5	5	5	5

ように繊維分子鎖の官能基と配位していない遊離型の 1 : 1 型錯塩染料が含まれているが、80°C 以上において高堅牢性を示す“染料-Cr-繊維”型錯塩形成が完全に進行するものと考えられる。

3.1.4 C. I. Mordant Yellow 8

引き続き、C. I. Mordant Yellow 8 染色布と媒染染色布の K/S- 波長曲線を図6に示した。また、表4にはそれらの洗濯堅牢度結果を示した。

未媒染染色では、染色温度による曲線形状に変化は見られないが、ここまでの染料の染色挙動と比べ染色温度の影響は小さく 60°C でほぼ飽和に達している。一方、媒染処理による K/S- 波長曲線の変化はここまでの染料での変化に比べ小さく、明らかな変化は 100°C 処理において見られ、未媒染染料の主波長ピークが消失し 480nm のピークが強くなっていることがわかる。この点については表4に示した洗濯堅牢度結果からも伺える。表から明らかなように、この染料はこれまでの染料に比べ洗濯耐性

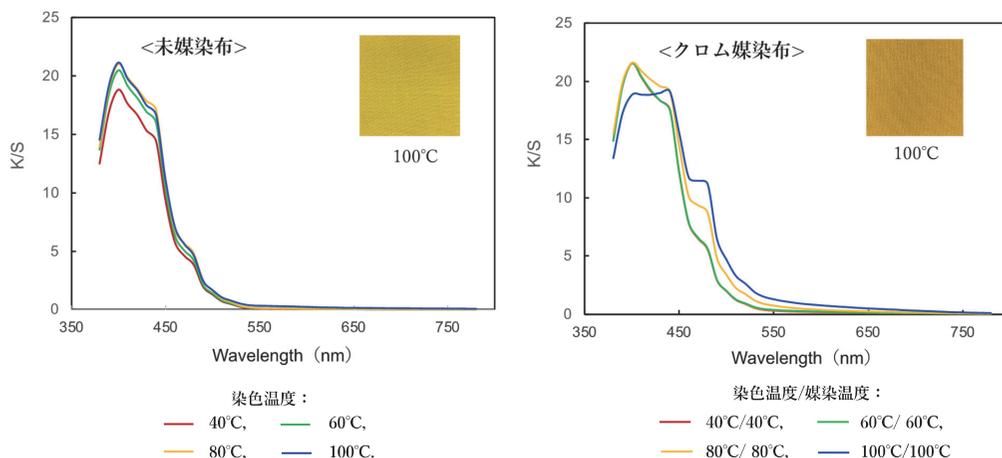


図6 染料 C. I. Mordant Yellow 8 により種々の温度で染色した未媒染染色布と同温度で媒染した重クロム酸カリウム媒染染色布の K/S- 波長曲線

表4 種々の染色・媒染温度で染色し C. I. Mordant Yellow 8 未媒染染色布と重クロム酸カリウム媒染染色布の洗濯堅牢度

染色温度 (°C)	未媒染				染色温度 (°C)	重クロム酸カリウム処理温度 (°C)			
	40	60	80	100		40	60	80	100
変退色	2-3	2-3	2-3	3	変退色	2-3	4-5	4-5	5
汚染色【毛】	3-4	4-5	3	3-4	汚染色【毛】	3-4	4	4-5	5
汚染色【綿】	4	5	3-4	3	汚染色【綿】	4	4	4-5	5

は高いものの 60°C 以上の媒染処理で 4-5 級となり錯塩形成によりさらなる耐性が向上している。ただ、図6の曲線のピークの在り方から見る限り、60°C および 80°C 処理布の洗濯耐性の向上は遊離型の 1:1 型錯塩染料によるものであり、100°C での処理布の洗濯耐性は染着染料が完全に“染料-Cr-繊維”型錯塩となっていることによると推察される。

3.1.5 C. I. Mordant Blue 1

図7に C. I. Mordant Blue 1 染色布と媒染染色布の K/S- 波長曲線を示した。また、表5にはそれらの洗濯堅牢度結果を示した。

この染料も未媒染染色では、染色温度による曲線形状に変化は見られないが、40°C から 60°C にかけて染着量 (K/S 値) が急増し、それ以上の温度で穏やかに増大するとした挙動を示す。一方、媒染処理布の K/S- 波長曲線を比較すると、40°C と 60°C および 80、100°C 処理布の曲線形状は異なっており、形成される錯塩構造に違いがある

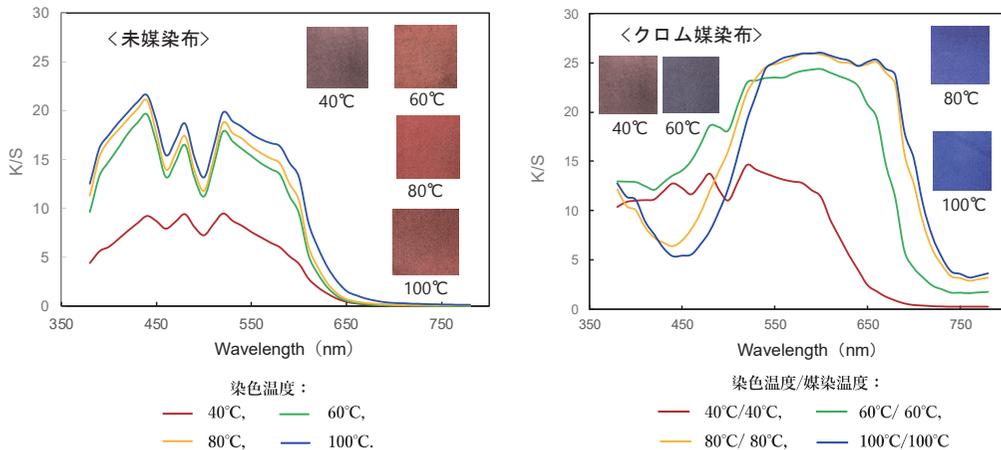


図7 染料C. I. Mordant Blue 1により種々の温度で染色した未媒染染色布と同温度で媒染した重クロム酸カリウム媒染染色布のK/S-波長曲線

表5 種々の染色・媒染温度で染色しC. I. Mordant Blue 1未媒染染色布と重クロム酸カリウム媒染染色布の洗濯堅牢度

染色温度 (°C)	未媒染				染色温度 (°C)	重クロム酸カリウム処理温度 (°C)			
	40	60	80	100		40	60	80	100
変退色	1	1	1	1	変退色	2-3	2-3	4	4-5
汚染色【毛】	4	3-4	3-4	3	汚染色【毛】	4	5	5	5
汚染色【綿】	4	3-4	4	3-4	汚染色【綿】	4	4-5	5	5

ことを示している。この染料はこれまでの染料に比べ、媒染処理時の錯塩反応は媒染温度に大きく依存するようである。これらの染色布の洗濯堅牢度結果を表5に示したが、未媒染では染色温度にかかわらず1級であったが、40°C、60°C媒染で2-3級に、80°C媒染で4級、100°C媒染で4-5級となっている。ここで、これらの曲線の違いを以前の報告に従い考察すると、40°C媒染では、580nm付近に値が高くなっており媒染は進行していると思わせるが、60°C媒染布に見られた650nmの吸収が見られないことから遊離型の1:1型染料-Cr錯塩染料が形成していると考えられた。同様に、60°C媒染布では650nmの吸収が見られたものの堅牢度は2-3級であることから遊離型の2:1型染料-Cr錯塩染料が形成されていると考えられた。一方、80°Cおよび100°Cでの媒染では未媒染布で見られた380~480nmのピークが消滅し、580nm~750nmにブロードなピークが現れており、“2:1型染料-Cr-繊維”錯塩染料となっていることが分かる。ただ、80°Cでは380~480nmのピークが若干残っており遊離型の2:1型染料-Cr錯塩染料が存在していると推察され、この染料が洗濯堅牢度を低

くしていると考えられた。

3.1.6 C. I. Mordant Violet 1

図8にC. I. Mordant Violet 1染色布と媒染染色布のK/S-波長曲線を示した。また、表6にはそれらの洗濯堅牢度結果を示した。

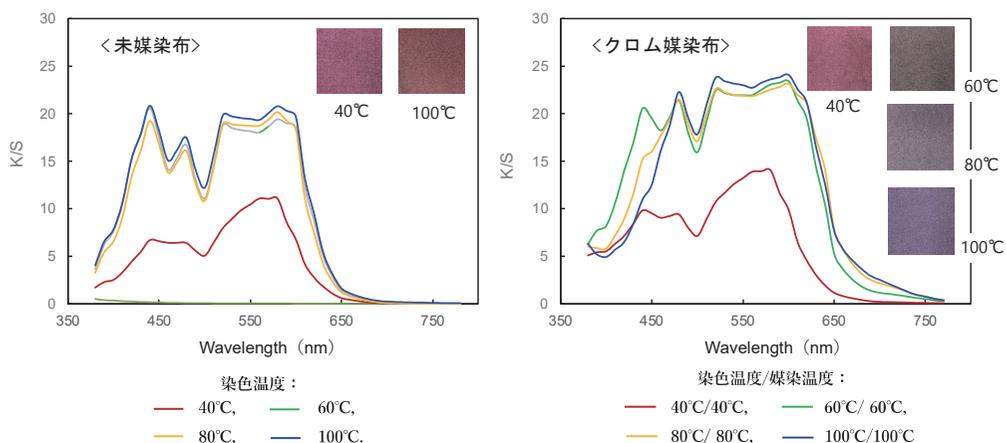


図8 染料C. I. Mordant Violet 1により種々の温度で染色した未媒染染色布と同温度で媒染した重クロム酸カリウム媒染染色布のK/S-波長曲線

表6 種々の染色・媒染温度で染色しC. I. Mordant Violet 1未媒染染色布と重クロム酸カリウム媒染染色布の洗濯堅牢度

	未媒染				重クロム酸カリウム処理温度 (°C)				
染色温度 (°C)	40	60	80	100	染色温度 (°C)	40	60	80	100
変退色	1	1	1	1	変退色	1	2	3-4	4-5
汚染色【毛】	5	4-5	5	4	汚染色【毛】	5	4-5	5	5
汚染色【綿】	4	3-4	3-4	4	汚染色【綿】	4	4-5	5	5

この染料も未媒染染色では、C. I. Mordant Blue 1と同様に染色温度による曲線形状に変化は見られないが、40°Cから60°Cにかけて染着量(K/S値)が急増し、それ以上の温度で漸増するとした挙動を示す。一方、媒染処理布のK/S-波長曲線を比較すると、40°Cおよび60°C、80°C、100°C処理布の曲線形状は異なっており、40°C媒染ではほとんど錯塩が形成されていないと考えられる。このことは、表6に示した洗濯堅牢度結果において40°C媒染処理布は未媒染染色布と変わらず1級であることから伺える。一方、60°C以上の媒染処理布では、60°Cで2級、80°Cで3-4級、100°Cで

4-5 級となっており、さらに、60℃、80℃媒染染色布の K/S- 波長曲線の 480nm よりも長波長サイドの曲線が 100℃処理でのそれと重なっていることから、60℃以上の処理で染着した染料の大半が洗濯耐性を示す“2:1 型染料-Cr-繊維”錯塩染料を形成しているものと考えられる。しかし、60℃および 80℃媒染処理布では 440nm にピークが認められていることから繊維と未媒染の染料が存在していることがわかる。このことから、染着染料が完全に“染料-Cr-繊維”型錯塩となるには 100℃処理が必要であると言える。

以上のように、耐洗濯性を示す“染料-Cr-繊維”型錯塩を形成するには、一定量以上の重クロム酸カリウム添加量下での処理においても、アゾ系染料では 60℃以上での処理が、トリフェニルメタン系染料では 100℃での処理が必要であった。このことから、重クロム酸カリウム添加量だけでなく媒染温度も重要な要因としては働くことが判明した。すなわち、媒染温度が 60℃以下では、(1) Cr(VI) から Cr(III) への還元反応が不十分なため Cr(III) 錯塩が形成されない、あるいは、(2) クロム染料染着域の微環境により染着域構成分子鎖の官能基（アミノ基、カルボキシル基、水酸基 etc.）とその温度で形成される“染料-Cr(III)”錯塩での Cr(III) に配位している水分子との配位子置換（交換）反応が起こらないことを意味している。

そこで、まず媒染温度が 60℃以下において Cr(VI) から Cr(III) への還元反応が不十分なために Cr(III) 錯塩が形成されないことが原因であるかを知るために、Cr(VI) の還元を促す還元剤の併用効果について検討した。

3.2 Cr(VI) / Cr(III) 酸化還元反応の寄与

既に述べたように、これまでに提唱されている羊毛繊維に対するクロム媒染の機構では、「繊維に吸着した重クロム酸水素 (HCrO_4^-) イオンが、溶液の pH 値が上昇するに伴い沸騰下でジスルフィド結合の加水分解が進み、生成した還元側鎖 ($-\text{SH}^-$) により Cr(III) の状態に急速に還元される」と考えられている。このように重クロム酸塩が繊維内で還元され Cr(III) になるが、この反応に温度依存性があれば、低温で錯塩形成が十分に進行しないことは説明がつく。

そこで今回は、還元剤に以前報告した重亜硫酸ナトリウムを使用し、繊維内および染浴中での還元反応を促進させた系での染色挙動を調べた。図 9 は各染料（6 種）に対する重クロム酸カリウム ($2 \times 10^{-2} \text{g}$) 添加系で、媒染後に重亜硫酸ナトリウム (0.5%owf) 溶液で処理した場合と同浴に重亜硫酸ナトリウムを添加し処理した場合の結果である。

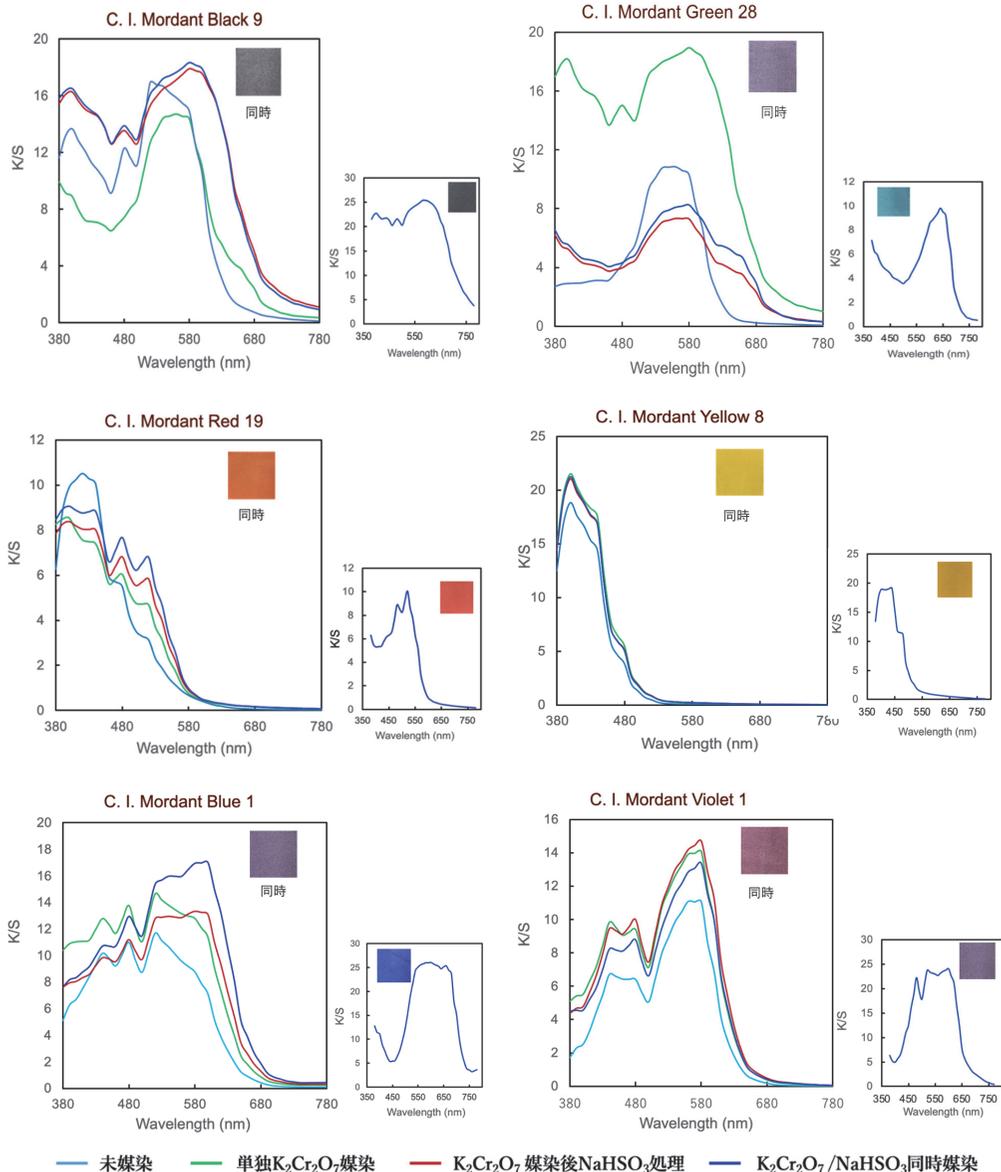


図9 各染料に対する重クロム酸カリウム媒染におよぼす重亜硫酸ナトリウムの還元の影響。なお、重亜硫酸ナトリウム処理は、媒染した後で行う後還元処理と媒染と同時に行う同時還元処理の2方法で行った。

ここでは、重亜硫酸ナトリウム処理を媒染後に行う後還元処理と媒染浴に添加して処理する同時還元処理の2つの処理法で行ったが、いずれの処理によっても還元処理しない場合のK/S-波長曲線に比べ、“染料-Cr(Ⅲ)”錯塩染料の生成を示す特性ピークの吸収ピークが増大しており錯塩化が進んでいることが示された。なお、処理

法に効果としては、染料により違いはあるが同時還元処理の方が後還元処理より錯塩染料を生成している。このことから、40℃染色 /40℃媒染処理での媒染度が低い原因の一つは、繊維内で起こるとされている Cr(VI) から Cr(III) の反応効率が低いことが挙げられる。

しかし、いずれの染料においても、同時還元処理試料 K/S- 波長曲線を図に併記してある 100℃で媒染した試料の K/S- 波長曲線と比較すると、いずれの染料も 100℃での K/S- 波長曲線とはかけ離れており、媒染が十分に起こっていない K/S- 波長曲線と同じ曲線となっていた。このことは、媒染により生成した“染料-Cr(III)”錯塩に配位している水分子との配位子置換反応が起こらないことを示すものであり、水分子との配位子置換反応には処理温度が必要であることが改めて示された。すなわち、重クロム酸カリウムの還元により生成する Cr(III) イオンは染料と容易に3分子の水分子が配位した“染料-Cr(III)”錯塩染料となるが、40℃媒染では配位した低分子(水、硫酸イオン)は安定で染着域構成分子鎖の官能基との配位子置換反応は起こらないことを示している。

そこで、次に3価クロム塩による高温媒染系での媒染挙動について検討した。

3.3 硝酸クロム(Ⅲ)による高温処理

3価のクロム塩に硝酸クロム(Ⅲ)九水和物を使用し、温度80℃および100℃として媒染処理を行なった。その結果を図10に示す。図10はいずれの染料に対しても媒染浴に硝酸クロム(Ⅲ)九水和物を1%owf添加した場合の結果である。

図から明らかなように、いずれの染料も、図9の重亜硫酸ナトリウム添加処理のK/S-波長曲線に比べ、錯塩染料の生成を示す特性ピークの吸収ピークが増大しており錯塩化が進んでいることがわかる。このことから、Cr(III)と染料の官能基との反応には処理温度が重要な役割を果たしている。しかし、いずれの染料においても、重クロム酸カリウムによる100℃で媒染した試料のK/S-波長曲線と比較すると、いずれの染料も錯塩化は進んでいるもののそれぞれのK/S-波長曲線の特性ピークは重クロム酸カリウムによる100℃で媒染した試料でのそれらとは明らかに違いがある。そ

表7 各染料の硝酸クロム媒染布の洗濯堅牢度

染料	Black 9		Green 28		Red 19		Yellow 8		Blue 1		Violet 1	
	80℃	100℃	80℃	100℃	80℃	100℃	80℃	100℃	80℃	100℃	80℃	100℃
洗濯堅牢度(級)	1	1	1	1	1-2	3	3-4	4	1	1-2	1	1

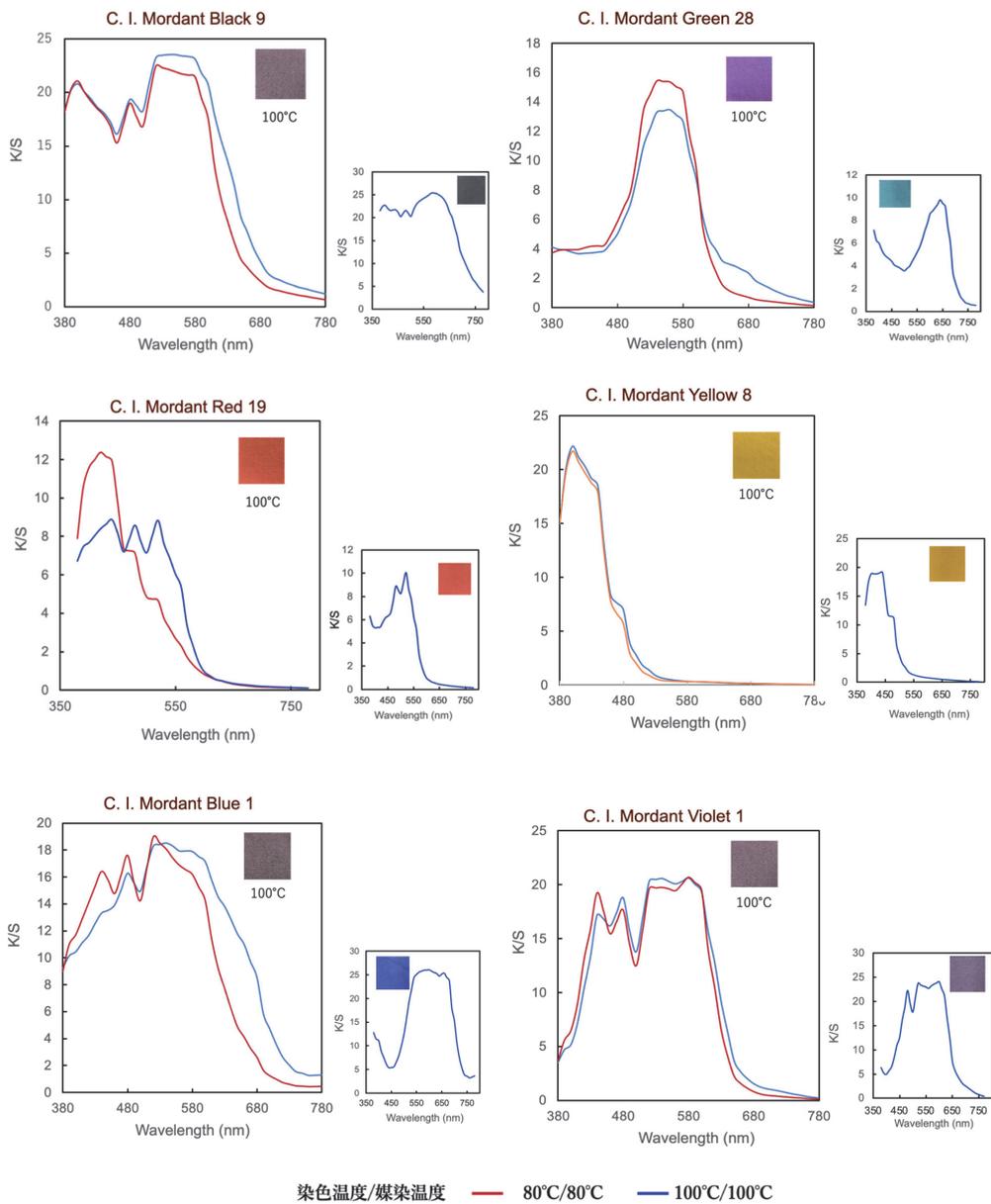


図 10 各染料に対して 80°C および 100°C で染色した染色布を硝酸クロムにより同温度で媒染した媒染染色布の K/S- 波長曲線

ここで、80℃および100℃で処理した硝酸クロム処理布の洗濯堅牢度試験を行った結果を表7に示した。

この結果では、Red19とYellow 8を除いて堅牢度は1-2級以下であり洗濯耐性は認められない。ところが、ころが、Red 19とYellow 8は3級や4級と判定された。そこで、洗濯後の変退色の程度を試料布のK/S-波長曲線(図11)から検討した。その結果、Red 19では、媒染布のK/S-波長曲線は媒染後の特性ピークは消失し明らかに変色している。一方、Yellow 8では、洗濯前後でのK/S-波長曲線は相似の曲線となっており、ピーク強度は明らかに低下している。しかし、これらの吸収ピークの差異は、他の4種の染料でのそれらと比べ小さいと見ることができた。したがって、この差異が小さかったことが目視評価での色目変化が小さくなり堅牢度等級が高くなったと考えられる。

以上のように、Cr(Ⅲ)と染料の官能基との反応には処理温度が重要な役割を果たすが、硝酸クロムでは、処理温度を100℃とした場合にも“染料-Cr(Ⅲ)”錯塩に配位している低分子(水分子、硫酸イオン)との配位子交換反応が起こらない。したがって、重クロム酸ナトリウム媒染で起こる錯塩Crに配位している低分子(水分子、硫酸イオン)と繊維の官能基との配位子置換反応には、処理温度以外に別の因子が関連していることが示唆された。

そこで、この因子がCr原子の配位子置換反応のみに関与するものかどうかについて、使用した染料(6種)と汎用金属である鉄(Ⅱ)と銅(Ⅱ)塩との錯塩生成および生成後の洗濯堅牢度について調べることにした。

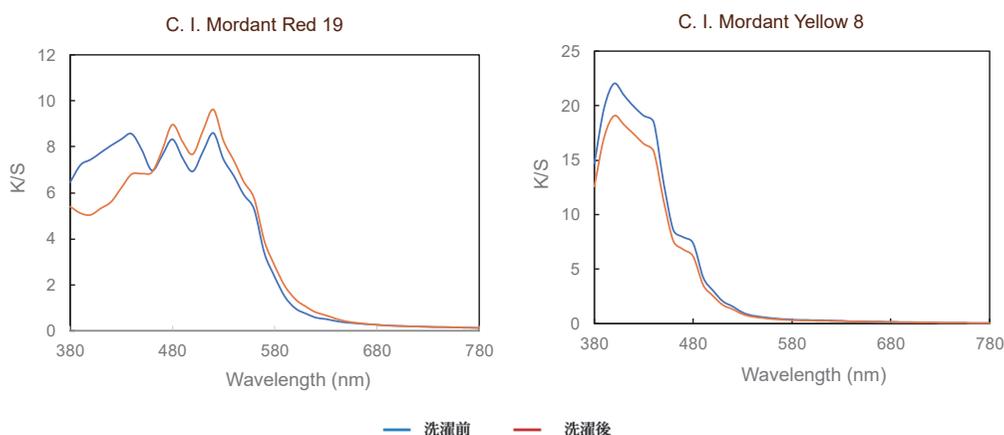


図11 Red 19およびYellow 8により100℃で染色した染色布を硝酸クロムにより100℃で媒染した媒染染色布の洗濯堅牢度試験前後のK/S-波長曲線

3.4 鉄（Ⅱ）および銅（Ⅱ）塩による錯塩染料の洗濯堅牢度

図12は各染料（6種）に対してこれまでと同様に40℃で染色した後、硫酸鉄（Ⅱ）七水和物と硫酸銅（Ⅱ）五水和物を1%owf添加した媒染浴にて40℃で30分間媒染

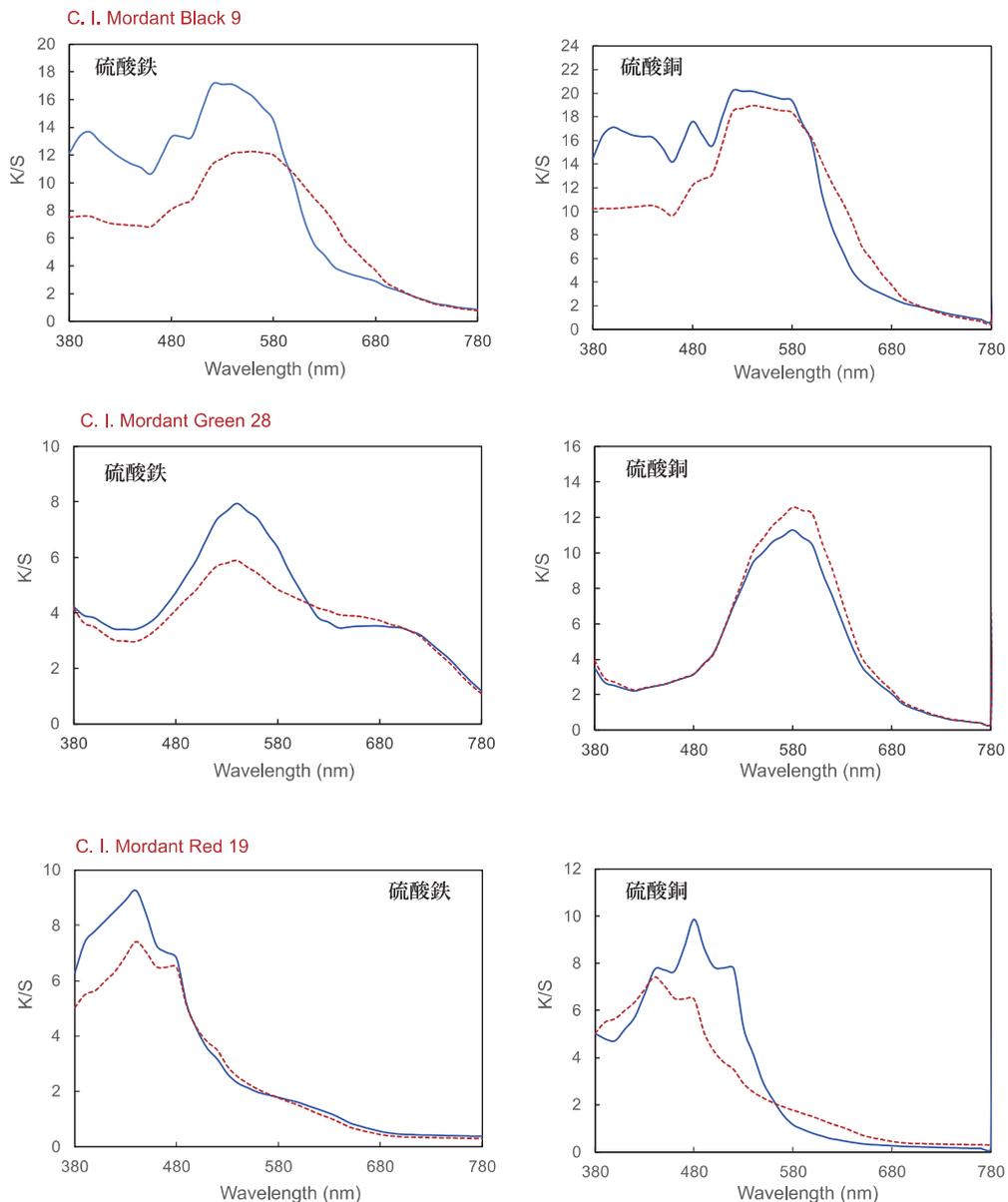


図12 各染料に対して40℃染色した染色布を硫酸鉄（Ⅱ）と硫酸銅（Ⅱ）により40℃で媒染した媒染染色布とそれらの洗濯堅牢度試験後の試料布のK/S-波長曲線

次のページに続いています

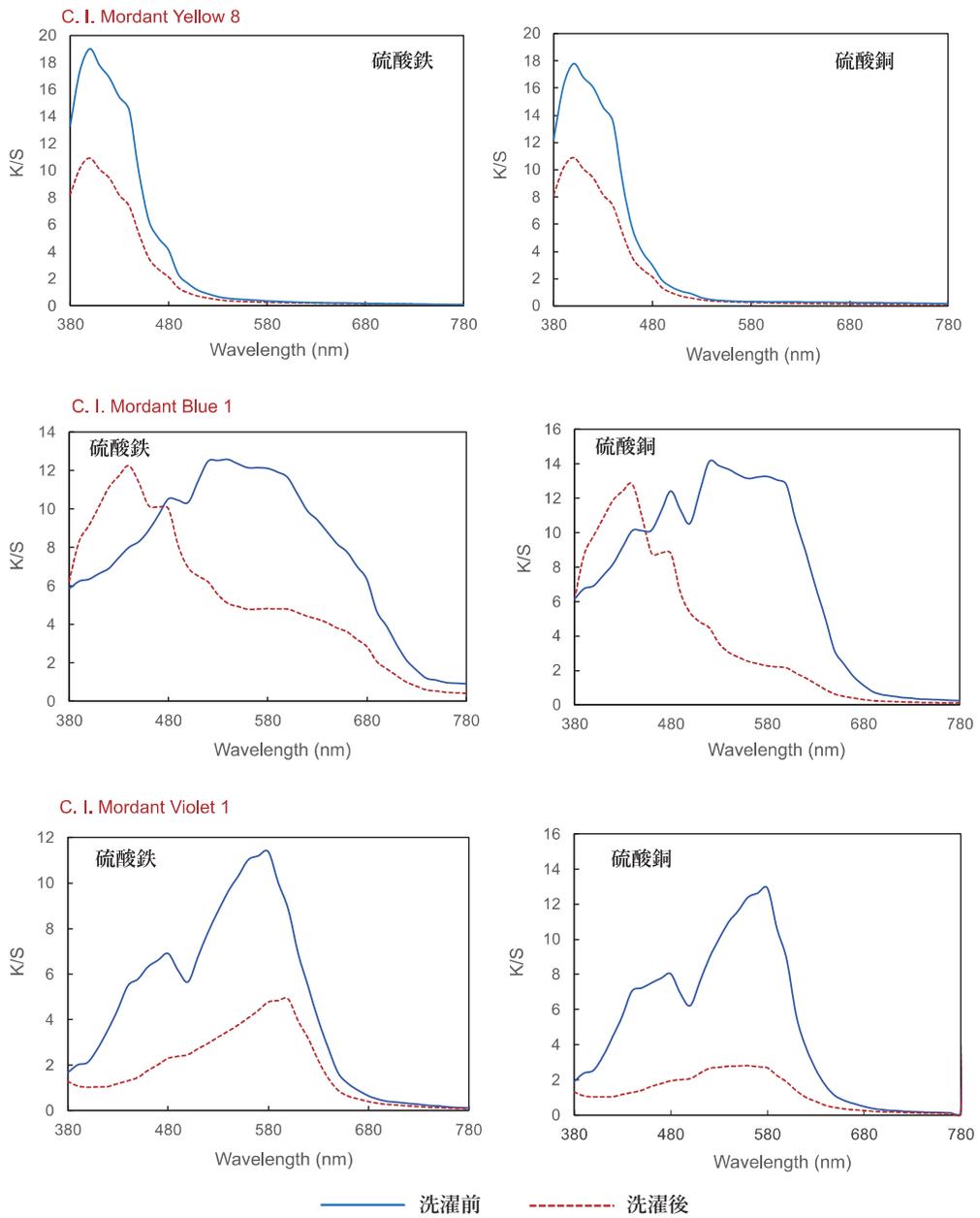


図 12 各染料に対して 40℃ 染色した染色布を硫酸鉄 (Ⅱ) と硫酸銅 (Ⅱ) により 40℃ で媒染した媒染染色布とそれらの洗濯堅牢度試験後の試料布の K/S- 波長曲線

した試料布と洗濯堅牢度試験後の試料布の K/S- 波長曲線を示したものである。さらに、それらの洗濯堅牢度試験結果を表 8 に示した。

表 8 各染料の硫酸銅媒染布および硫酸鉄媒染布の洗濯堅牢度

染料	Black 9		Green 28		Red 19		Yellow 8		Blue 1		Violet 1	
	媒染剤	硫酸銅	硫酸鉄	硫酸銅	硫酸鉄	硫酸銅	硫酸鉄	硫酸銅	硫酸鉄	硫酸銅	硫酸鉄	硫酸銅
洗濯堅牢度(級)	1	1	4	2	2	1	2	1-2	1	1	1	1

図および表から明らかなように、Green 28 の銅媒染以外は堅牢度 1-2 級以下となっており、いずれも形成された錯塩染料は耐洗濯性を示さない。この結果は 40℃での硝酸クロム媒染布の洗濯堅牢度試験結果と同じである。しかしながら、Green 28 では銅媒染により形成される錯塩は耐洗濯性を示していることから、Cu 原子上の水分子はタンパク分子側鎖（カルボキシル基、アミノ基、スルフィドリル基）との配位子置換反応していることになる。

このことは、錯体中心金属イオンのアコ錯塩の安定性と染料の配位子として作用する官能基の種類とそれらの立体配置が関係していることを示唆していると考えられる。今回使用した金属イオンでは、Cr(Ⅲ) < Fe(Ⅱ) < Cu(Ⅱ) の順で錯塩形成はしやすく、一旦形成された錯塩の配位子置換反応性も容易に起こることが知られている。すなわち、この中では Cu イオンが最も錯塩形成しやすく、Cr(Ⅲ) は最も錯形成速度が遅いとされている。これは、これらのイオンが配位結合に関連する d 電子軌道エネルギーレベルに違いがある錯塩構造を形成すること、すなわち、Cr(Ⅲ) や Fe(Ⅱ) が正八面体構造の錯塩を形成するのに対して Cu(Ⅱ) が平面正方形構造をとることによると考えられている。また、低温では羊毛構成分子鎖の運動性が低く、構成分子側鎖が正八面体構造に合致する位置に配置し難いものに対して、平面正方形構造に対する配置をとりやすいことが関係していると推察される。さらに、反応に多種の配位子が関与すると、金属イオン上の水分子の置換反応性も変化する可能性も考えられる。今回の結果では、Green 28 では配位子が -OH、-NH₂、-N=N-であったが、その他の染料では -OH、-COOH、-N=N-となっており、この組成の違いが置換反応性に影響したのではと推察される。

4. まとめ

羊毛のクロム媒染染色が高堅牢性を有するのは、錯塩中心金属である Cr と染着域

を構成するタンパク分子側鎖と配位結合を形成することによる。しかし、この結合には第一ステップで形成される染料錯塩の中心金属である Cr に配位している低分子（主に水分子）と構成タンパク分子側鎖（カルボキシル基、アミノ基、スルフィドリル基）との配位子置換反応が起こる必要がある。しかし、この配位子置換機構については未だ明確な機構は提示されていない。そこで、本年は羊毛繊維のクロム媒染において“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩形成の新たな機構を見出すために、媒染過程における様々な媒染条件下での媒染挙動を検討することとした。

まず、重クロム酸カリウム媒染での媒染温度について検討を行った。その結果、この置換反応には一定濃度以上の重クロム酸塩の添加および 80℃ 以上の媒染温度が必要条件であることを明らかにした。さらに、重クロム酸塩は Cr(VI) から Cr(Ⅲ) への還元反応が必要であることから、元から Cr(Ⅲ) イオンである硝酸 Cr(Ⅲ) での 100℃ 処理を行った。その結果、染料とは容易に錯塩形成するものの、Cr 原子上の水分子と構成タンパク分子側鎖との配位子置換反応は起こらないことも明らかになった。したがって、重クロム酸カリウム媒染で起こる錯塩 Cr に配位している低分子（水分子、硫酸イオン）と繊維の官能基との配位子置換反応には、重クロム酸カリウム高温媒染処理中に起こっている反応とそれに伴い形成されるタンパク分子側鎖周辺環境の影響が深く関係しているものと考えられた。

顔料（弁柄色）の赤色における インクジェットプリンターの顔料インク染めの 表面分析とイメージ効果

徳山孝子

1. はじめに

持続可能な開発目標（SDGS）は、2015年9月に国連サミットで採択され、各企業は持続可能で多様な社会を実現するために、資源（水使用量）の削減、汚水の排出の抑制、CO₂排出量の削減などに取り組んでいる。一定の色に着色する物質では、水に溶けない粉末状の顔料と、色料で水などの液体に混ぜて使用する染料とに分かれる。染料には、天然染料と人造（合成）染料があり、天然染料は人造染料に比べて堅牢度と色相の鮮やかさにやや欠けることと、媒染剤や染着温度の扱いが複雑である¹⁾。織物には、染料で染めるのが一般的であるが、顔料の染めは、無数の色を作ることができる。用途によっては、顔料で染めた織物があってもよいのではないかと考えた。

インクジェットプリンター（以下、インクジェットと示す。）は、染料インクと顔料インクがある²⁾。インクジェットは、どちらもインクをノズルから吐き出し用紙に付着させ像を描くという仕組みは同じである。染料インクと顔料インクの違いは、次の4点が挙げられる。①染料インクによるプリントは、紙に染みこむのに対し、顔料インクによるプリントは、紙の表面に定着する。②染料インクは、発色がクリアで鮮やかに対し、顔料インキは、高精細な色再現・豊かな階調性である。③染料インクは、光沢感を得やすいのに対し、顔料インクは、使える用紙の幅が広い。④染料インキは、インクが乾燥するまで（色が定着するまで）に時間がかかるのに対し、顔料インキは、速乾性があり、早く色が安定する。このような相違点からインクジェットは、顔料インクのプリントが主流である。安田³⁾は、「インクジェット用メディアにおける水性顔料インク印刷部の表面分析」において、顔料インク色材の量、印刷部表面の3次元形状の測定方法を検討した。佐藤ら⁴⁾は、「顔料がインクジェットプリント浸透に及ぼす効果のX線CT計測」を可能とし、普通紙とコート層の厚さ及び層数の異なるコート紙への顔料インクの浸透挙動を観察した。ここでは、試料を普通紙やコート紙を用いて顔料インクの浸透を検討した。試料は、紙ではなく布地に顔料インクを定着

させることによって、染めた布と同じ趣のものができるのではないかと考えた。

本研究では、ベンガラ染めを用いて弁柄色の赤と相似した顔料インキで印刷した顔料インク染めの表面状態を観察するとともに弁柄色のイメージ効果を検討した。インクジェットを用いた顔料インク印刷部の表面の趣が一般的な染めと相似していれば、水使用量の削減、汚水の排出量の抑制などSDGSの目標に近づけると考えられる。ここでは、仮名の「ベンガラ」と漢字の「弁柄」を使用し、ベンガラ染めと弁柄色とを区別した。

2. 印刷部表面の観察

ベンガラ染めを用いて弁柄色の赤に相似した顔料インクで印刷した表面状態を観察し、考察した。

2.1 実験方法

2.1.1 ベンガラ染めの試料

生地は、紬である。ベンガラ染めを用いて赤らしい赤に染めた。染液は、豆汁と染料である。豆汁は、豆 20g と水 1ℓ をミキサーにかけてこす。赤染料は、赤弁柄 20g と豆汁 750cc を 1 分間、ミキサーにかける。オレンジ弁柄は、黄弁柄を火にかけオレンジにする。オレンジ染料は、オレンジ弁柄 20g と豆汁 750cc を 1 分間、ミキサーにかける。試料は、赤染め、赤染め、オレンジ染めの順に染めた。仕上げは、蒸した後、水で軽く洗った。染めた試料は、弁柄色とした。尚、試料は、小倉邦子氏が染色したものである。

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。弁柄色の $L^*a^*b^*$ 値は、 $L^* = 33.02$ 、 $a^* = 28.36$ 、 $b^* = 18.52$ であった (試料 1)。

2.1.2 顔料インク染めの試料

顔料インクを用いてシルク 100% に付着した。プリンターの機種は、型番 SureColor R5050 (EPSON) である。尚、試料は、株式会社トヨシマビジネスシステムのご協力により、(株)塗装館エス・エス 中能登工場にて作成したものである。

試料 (弁柄色：ターゲット色) の色味を再現した。方法は、出力する機器 (EPSON) の色カラーチャートより、試料 1 となる色味に合わせて近い赤色を出力する。まず、ターゲット色を CMYK (C：シアン、M：マゼンタ、Y：イエロー、

K：キー・プレート）で10点程度チャート出力をした。あたりを付けたカラーチャートからは、数値を1ずつ変更していき、最終的にターゲット色の色味に近づけた。試料はC：33 M：77 Y：100 K：10となった（試料2）。



試料1 弁柄色
(ベンガラ染め)



試料2 赤色
(顔料インク染め)

2.1.3 観察装置

印刷表面部は、マイクロSCOPE（50、200、800倍）で観察した。マイクロSCOPEでは大きめの顔料粒子を確認することができる。今回は、マイクロSCOPE（780倍）とした。

2.2 顔料（弁柄色）の試料と印刷表面部の観察結果

写真1及び写真2にベンガラ染めの弁柄色と顔料インク染めの赤色試料の表面像を示す。写真2は、インク層と塗工層の境界が明確であり、塗工層の空隙形状が物理的損傷を受けずに観察された。写真2の表面部は平滑な面であるのに対し、写真1の表面部は絡み付いていた。このことから弁柄色（試料1）の表面部は、手染めをした時に物理的損傷を受けたと考えられる。

写真1は、赤色顔料が繊維内に入り込み、僅かに微粒子が付着していた。写真2は、赤色顔料インクは入り込んでいたが、多量の青や黒色顔料インクが付着していた。このことにより試料1の弁柄色では、表面部に存在する損傷により顔料が塗工層内部へ流入し、表面には原料の微粒子が残存していたことが推測された。試料2の顔料インク染めは、表面部が平滑で赤色顔料インクのマゼンタ、イエローが入り込んでいるが、



写真1 試料1 弁柄色、ベンガラ染め

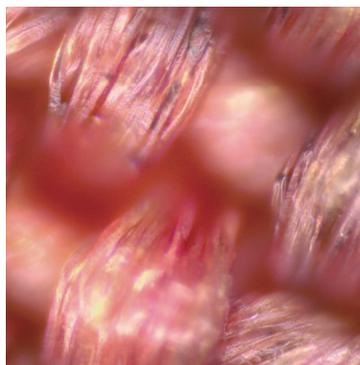


写真2 試料2 赤色、顔料インク染め

シアン、キー・プレート顔料インクが塗工層表面に堆積してた。試料1の弁柄色は、黄弁柄を火にかけオレンジにするため、オレンジ弁柄が塗工層上に残存している可能性があることがわかった。

3. 弁柄色のイメージ効果

3.1 目的

ここでは、ベンガラ染めの織物である弁柄色は、赤色をもつイメージと差違があるのではないかと考えた。

今までの研究では、弁柄色の視覚効果では赤色に見える試料は、 $L^*=33.02$ 、 $a^*=28.36$ 、 $b^*=18.52$ であり、赤色に見えない試料は、 $L^*=38.37$ 、 $a^*=28.88$ 、 $b^*=24.03$ であった。被験者は、「濃い赤」を弁柄色に見え、「黄みの赤」を弁柄色に見えないことがわかった⁵⁾。

本研究では、女子大生を対象に顔料の弁柄色にどのようなイメージを持っているのかを明らかにすることを目的とした。

3.2 調査方法

試料は、「2.1.1 ベンガラ染めの試料」と同じである。質問形式は、SD法の変形法として松岡⁶⁾、麓⁷⁾が用いている方法を参考にした。弁柄色のイメージ用語は、20対の評定用語とした。20対は、意味においてお互いに真逆の関係である。その色の印象は、好き嫌いなどの評価性グループ5語、動的静的などの活動性と密接に関係する言葉のグループ5語、それに強弱などの力量性に関係のあるグループ5語さらに、弁柄色のイメージなどの感性に関係のあるグループ5語を合わせて、計20語を用いた。SD法による5段階評価をデータ分析のために2～-2の評点付けをした。被験者は女子大生50名である。

3.3 結果

女子大生は、赤色に見える弁柄色をどのようにイメージしているのかを摸索した。女子大生の弁柄色に対するイメージ調査を20対の評価用語の平均と標準偏差から算出した(表1)。アンケートを取る際に、行為的に分散させておいた20対の評定用語は、「評価性」「活動性」「力量性」「感性」の4つのグループ別に評価用語を区分し、解析に都合が良いように並び替えた。算出した平均は、5段階評価の評定平均1.00以上、-1.00以下、標準偏差は、ばらつきの小さい1.00以下の値を色で示した。平均

表1 弁柄色のイメージ調査の平均と標準偏差値

評定用語	イメージ用語	平均	標準偏差
評価性	好き⇔嫌い	0.06	<u>0.98</u>
	有り難い⇔迷惑な	0.08	<u>0.72</u>
	心地よい⇔気持ち悪い	0.04	<u>0.88</u>
	嬉しい⇔悲しい	-0.6	<u>0.81</u>
	上品な⇔下品な	0.3	<u>0.97</u>
活動性	陽気な⇔陰気な	-0.74	1.01
	暖かい感じ⇔冷たい感じ	1.08	<u>0.88</u>
	活発な感じ⇔沈んだ感じ	-0.82	<u>0.96</u>
	ゆったりした⇔窮屈な	0.12	1.14
	賑やかな⇔寂しい	-0.5	1.07
力量性	安定した⇔不安定な	0.14	1.20
	強い感じ⇔弱い感じ	0.78	1.04
	鋭い感じ⇔鈍い感じ	-0.6	1.36
	硬い⇔柔らかい	0.64	1.14
	重い⇔軽い	1.48	<u>0.65</u>
感性	ゴージャスな⇔質素な	-0.36	1.24
	眩(まぶ)しい⇔暗い	-1.38	<u>0.70</u>
	めでたい⇔痛ましい	-0.12	1.00
	派手な⇔地味な	-0.92	1.14
	エレガントな⇔アクティブな	0.3	1.09

と標準偏差の両方に色が付いている用語は、女子大生のイメージとした。

弁柄色の結果は、「活動性」の暖かい感じ、「力量性」の重い、「感性」の暗いというイメージであった。「評価性」は、イメージを持たなかった。

3.4 考察

現在の女子大生が顔料の弁柄色に対してどのようなイメージを持っているのかを研究するために、20対の評定用語のSD法による調査をおこなった。その結果、弁柄色のイメージは、活動性の暖かい、力量性の重い、感性の暗いイメージであった。

顔料の弁柄色は、「濃い赤」が赤色に見え、「黄みの赤」が見えなかった。顔料の色みは、本来の赤もしくは、黄みよりの赤かどうかで、イメージが異なることがわかった。顔料の弁柄色は、「濃い赤」のため「力量性」の重い、「感性」の暗いイメージであることがわかった。水に溶けない粉末状の顔料は、表面の定着により色の重層が感じられ「力量性」の重い、「感性」の暗いイメージを形成していると考えられる。「活動性」の暖かい感じは、暖色系である赤のもつイメージであることがわかった。

4. 終わりに

顔料の弁柄色を用いて顔料インキで印刷した顔料インク染めの表面状態を観察するとともに弁柄色のイメージ効果を検討した。

弁柄色の試料の表面部とインクジェットによる印刷表面部の観察をした結果、弁柄色は、手染めをした時に物理的損傷を受けた形跡があり、赤色顔料が塗工層内部へ入り込み、僅かに微粒子が付着していた。顔料インク染めの試料は、インク層と塗工層の境界が明確であり、塗工層の空隙形状が物理的損傷を受けていないことが観察できた。顔料インク染めは、赤色顔料が入り込んでいるが、多量の青や黒色顔料が付着していた。このことにより、マゼンダとイエローの顔料インクのみ入り込み、シアンとキー・プレートの顔料インクが塗工層表面に堆積していると考えられる。

顔料の弁柄色は、「活動性」の暖かい感じ、「力量性」の重い、「感性」の暗いイメージであった。「活動性」の暖かい感じは、暖色系の赤本来の感情効果であることがわかった。弁柄色は、水に溶けない粉末状の顔料のため、表面の定着により色の重層が感じられ「力量性」の重い、「感性」の暗いイメージを形成していると考えられる。今回は、「評価性」のイメージを持たなかったが、インク顔料が塗工層内部に入り込み、平滑なイメージが感じられた時には、インクジェットを使った商品化に繋がると考えられる。

引用文献

- 1) 尾上孝一、金谷喜子、田中美智、柳澤元子編：カラーコーディネーター用語辞典、井上書院、2008年、pp.192
- 2) インクジェットプリンターの染料と顔料の違い：<https://www.epson.jp/katsuyou/photo/article/ink/>、2023年11月20日
- 3) 安田有紀野：「インクジェット用メディアにおける水性顔料インク印刷部の表面分析」、紙パ技協誌、60(1)、92-97、2006-01
- 4) 佐藤圭将、兒玉学、森崎広大、倉本信一、加藤弘一、門永雅史、伏信一慶、平井秀一郎：「顔料がインクジェットプリント浸透に及ぼす効果のX線CT計測」、日本画像学会誌、62(5)450-456、2023-10
- 5) 徳山孝子：「ベンガラ染めと弁柄色の視覚効果」、覚誉会繊維染色研究所論文集「葆光」第34号、2023年3月、pp.21~31
- 6) 松岡武：「色彩とパーソナリティ」、金子書房(1983)、p.60
- 7) 8) 麓泉：「空間色と表面色の感情に及ぼす影響の差異について(その1)空間色

の感情効果」、覚誉会繊維染色研究所論文集葆光第8号（1996）、p.23～p.32

謝 辞

本論文の弁柄色の試料作成にご協力していただいた小倉邦子氏（下町ふらっと、岡山県高梁市成羽町 890）と顔料インク染めの試料作成にご協力していただいた株式会社トヨシマビジネスシステムの原健太郎氏に対し厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、後援を賜った覚誉会に感謝致します。

藍生葉の染色法に関する一考察

— 染色表面濃度に及ぼす染浴条件 —

坂 田 佳 子

1. 緒 言

藍草は代表的な植物染料の中でも数少ない青色を染める染料としてよく知られ、色素はインジゴ (Indigo) である。

藍染は一般的には保存が可能な染 (すくも) を用いた発酵建てやアルカリと還元剤を用いた化学建てにより主に綿、麻などのセルローズ繊維の染色が行われるが、藍草の生葉を用いた直接染色法も使われている。この染色メカニズムは図1に示すようにインジゴ前駆体の無色水溶性のインジカン (インドキシルβ-グルコシド) が葉内の酵素によりインドキシルとグルコースに分解後、不安定なインドキシルは直ちに酸化重合し安定な不溶性インジゴを生成し青色素となる。

すなわち、藍染の一般的な建染法ではインジゴ色素を水溶性にする還元が必要であるが、生葉では含藍植物のみに含まれるインジカナーゼ酵素 (β-グルコシターゼ) の反応により還元操作が不要で、より簡便な染色が可能である。しかし、この染色法は藍の栽培時期のみに限定されること、セルローズ繊維には染まらないなどの制約に加えて酵素活性が短時間なため安定した色目の染色は比較的困難なことが問題とされている。

本報告では、生藍の染色に関する文献²⁻⁸⁾を調べ、それらの中で明確化されていない細部の生葉中の酵素の活性化温度と時間について、染色絹布の色目を分光測色データにより明らかにし、より安定な生葉染色に繋がることを目的としている。

実験は (公財) 指月林において栽培の蓼藍 (写真1) の生葉を用い、抽出染液の温度と経時による影響および塩添加による染色絹布の色目に焦点を当て、分光測色により得られた K/S-λ 曲線を元に検討を行った。



写真1 蓼藍 (指月林 2023/6)

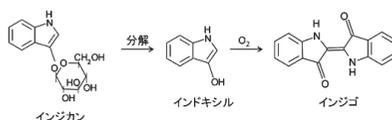


図1 色素インジゴの生成 (1)

2. 実 験

2-1. 試料および試薬

- ・ 藍生葉（指月林：R5 年実験直前採取）、
- ・ 冷凍藍（R5 生葉 家庭用冷蔵庫 冷凍保存）、・ 乾燥藍（指月林：R4 年採取）、
- ・ 絹羽二重（田中直染料店）、・ 綿平織（日本規格協会）
- ・ 塩化ナトリウム、・ 炭酸ナトリウム、・ 亜ジチオン酸ナトリウム、
- ・ 20% 水酸化ナトリウム、・ 1mol 塩酸、・ アスコルビン酸

2-2. 方 法

- 1) 乾葉抽出：乾藍 40g を PET 製メッシュ袋に入れ、湯 2L 中で煮洗 5 分を 2 回繰り返り返し水洗後よく絞る。新たに 2L の水に炭酸ナトリウム (20g) を加え、水洗後の藍葉を入れて 60~70℃ に加温し液中でよくもむ。表面に多数の泡が浮かんできたら藍葉を絞り取り出す。
 - ・ 染液調製と染色：抽出液の温度 50~60℃ で亜ジチオン酸ナトリウム (20g) を加え攪拌した。4 つのビーカーに染液を 300ml ずつ入れ、内 2 ケには食塩 (10g) を加える。綿と絹 (各 0.3g) を其々 50℃ の浴中で 10 分および 20 分間同時に浸漬した。
 - ・ pH 調製と染色：上記染液を 30ml ずつ保存瓶にとり、20%NaOH と 1molHCl で pH 7.0、8.0、10.0、12.0、13.0、13.7 に調製し水で各 40ml に希釈した。各染液を 50℃ に加温し、綿布 (0.15g) を各液に 20 分浸漬後取り出し空気酸化、2 回水洗後ろ紙上で乾燥した。
- 2) 生藍抽出：藍生葉 (40g) を粗く裁断後ミキサーに入れ水 500ml (事前に温度調製) を加え 30 秒粉碎する。攪拌液をメッシュ袋でろ過後、抽出液 400ml 強を得た。
 - ・ 染液調製と染色：抽出液の泡を除き 4 つのビーカーに 100ml ずつ分け入れ、其々に食塩無しと食塩 1、3、5g を加えた。
染液 4 つのビーカーを加温スターラー上のバスに入れ温度 0、25、30、40℃、50℃ に調製し (染液は各温度ごとに抽出調製)、染色は、調製後、15、30、60、90、120 分後 (0℃ と 25℃ の 15 分後は測定無し) に絹 (0.2g) を 2 分間浸漬した。浸漬後に取出し水洗 3 回、ろ紙上で乾燥した。この一連の染色操作を各温度で行った。
- 3) 冷凍藍抽出：30 日間家庭用冷蔵庫冷凍庫で保存の藍葉 (33g) と水 370ml を加え

30秒粉碎し、攪拌液をメッシュ袋でろ過後、抽出液約300ml強を得た。

- ・染液調製と染色：抽出液を3ケのビーカーに100mlずつ入れ、スターラー上で10、20、30℃に加熱調製した。染色は、調製後、15、30分後に絹(0.2g)を2分間浸漬、水洗3回、ろ紙上で乾燥した。
- ・酸化防止剤添加：冷凍藍葉33g、アスコルビン酸(20g)、水370mlを加え30秒粉碎後、冷凍藍染色と同様に行った。

2-3. 測定

HORIBA PHメータ (D72LAB)

KONICA MINOLTA 測色計 (CM-2600d)

3. 結果と考察

3-1. 乾藍染色における絹と綿のK/S-λ曲線

生葉染色に先立ち、乾葉を抽出還元した藍液を用いて絹と綿を染色し、それらの染色時間および塩添加の有無の色目に関して測色により確認した。藍液のpH値は図2に示すpH7~13.7の調製液で得た綿布のデータから、pH8~10で高い表面濃度が得られることを確認しpH9.8を用いた。図3(a)(b)に絹と綿染色布のK/S-λ曲線を示す。絹(a)の曲線の極大吸収波長は620nmのシャープな曲線で絹布は鮮明な浅葱色を呈する。一方、綿(b)のピーク波長は絹のそれより長波長シフトしλ660nmに表れ、K/S値は絹より低くややブロードな波形となり綿布の色目は絹より深味の藍色を呈する。綿染色布のK/S値はC10 < C10(Na) < C20 < C20(Na)の順に浸

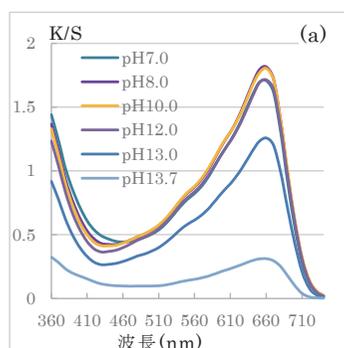


図2 乾藍還元液染色綿布のK/S-λ曲線 染色：50℃ / 20分

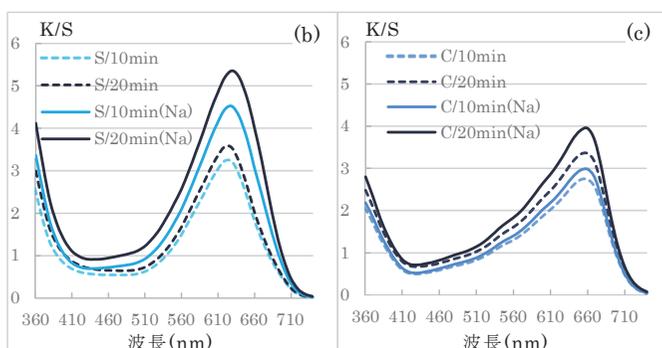


図3 乾藍還元液による絹、綿染色布のK/S-λ曲線 絹：(b)、綿：(c)、染色：50℃ / 10、20分、pH9.8、NaCl 2g : (Na)

漬時間は10分より20分の方が増加し、どちらも塩添加の方が僅かに高く20分では約1.2倍となった。一方、絹の場合は $S10 < S20 < S10 (Na) < S20 (Na)$ の順にK/S値は増加し浸漬20分においては約1.5倍となり塩添加による色素の吸着は綿よりも効果的なことが示された。

3-2. 生藍染色絹布の K/S-λ 曲線

生藍を粉碎ろ過した藍液 (pH 6.0) を温度 0、25、30、40、50℃ に調製し、所定時間経過後に絹布を2分間浸漬し得られた K/S-λ 曲線を図 4 (a) - (e) に示す。

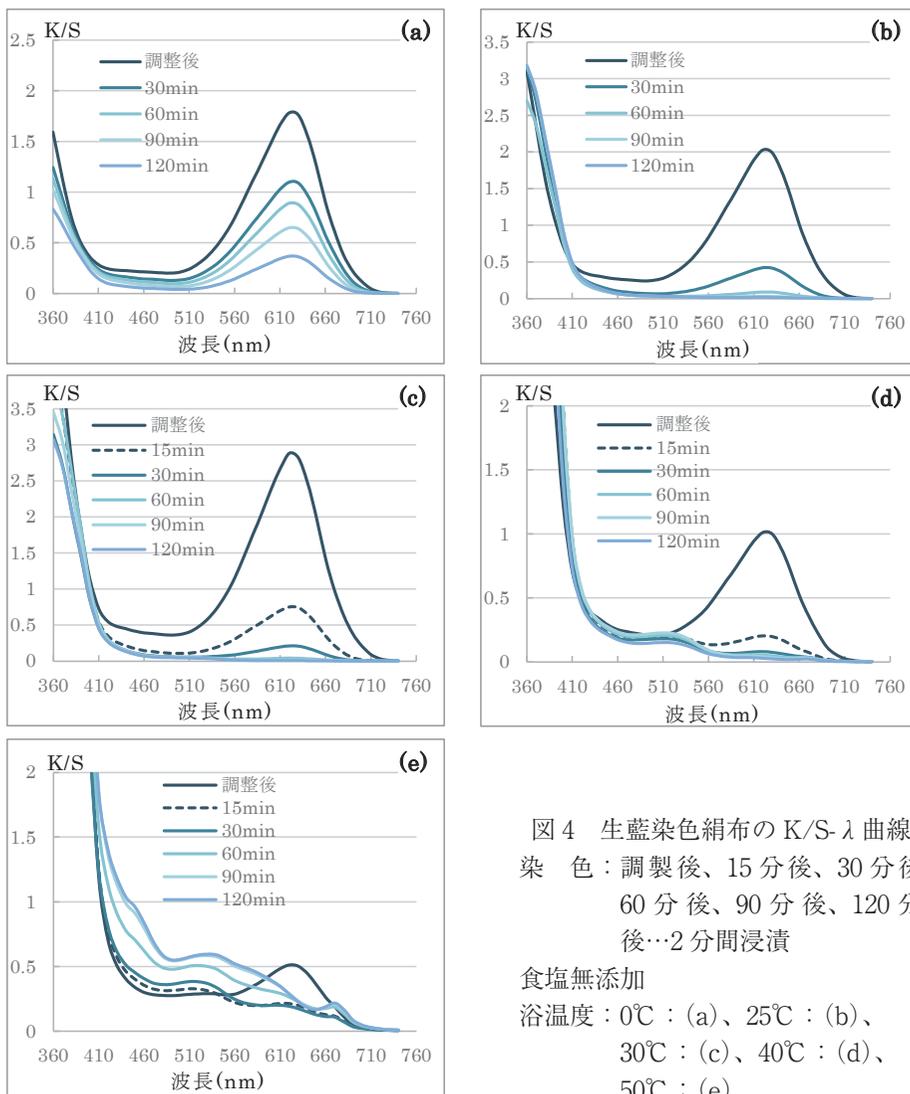


図 4 生藍染色絹布の K/S-λ 曲線
 染色：調製後、15 分後、30 分後、
 60 分後、90 分後、120 分
 後…2 分間浸漬
 食塩無添加
 浴温度：0℃：(a)、25℃：(b)、
 30℃：(c)、40℃：(d)、
 50℃：(e)

図 (a) の温度 0℃ の曲線は λ 620nm に吸収極大波長を有するシャープな曲線を示し波形は図 3 (a) の乾葉 K/S 曲線のそれと同様であった。ピーク波長の K/S 値は調製後の 1.78 から 30 分後には 35% ほど低下するがその後は時間経過と共に徐々に低下し、120 分後は調製後の K/S 値の約 1/4 まで減少し淡色になった。

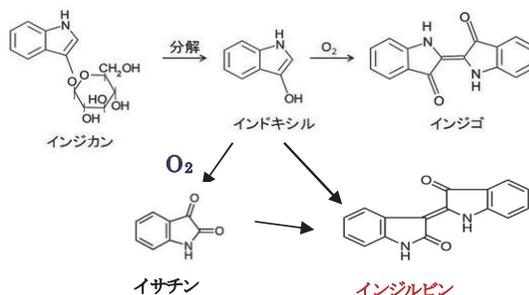


図 5 色素インジルピンの生成 (2)

図 (b) と (c) の温度 25℃ と 30℃ では、ほぼ同傾向の波形を示し図 (a) に比べ調製後の K/S 値は加温による増加も見られるが、注目するのは調製後から 30 分経過後の K/S 値の大幅な減少である。(b) と (c) 共に (a) の曲線よりも早く K/S 値が低下し、それは加温による色素減少と推察できる。続く、図 (d) の 40℃ になると、調製後のピーク波長の K/S 値は 1.0 にまで大きく低下し、さらに 15 分後は 0.2 にまで減少すると同時に曲線には λ 510nm に弱い吸収が認められ、30℃ 以下の曲線とは異なる波形を示した。その波形変化は図 (e) の 50℃ ではより明瞭となり、調製後の吸収波長 620nm の K/S 値の大幅な減少に対し、短波長側の吸収は増加し 90 分以降では λ 530nm と 670nm にピークが表れ表面色は淡赤紫に変化した。

このように、生葉の染色では抽出後の染液の温度変化により染色布の色目の深浅が左右されると同時に抽出液の経過時間によっても影響を受けることが窺えた。

以上の結果から、染色温度は最も低い 0℃ において染液は比較的安定で酵素の分解が遅いことが推測できる。それに対し 30℃ では調製直後は最も深い色目が得られるが 15 分後には淡色となり、加温による酵素の分解が促進し色素量の減少に繋がっていることが窺える。40℃ 以上では酵素はさらに分解が促進し、インドキシルが減少するためインジゴの生成は抑制されると同時に、図 5 に示すように生成過程中的の副反応によりイサチンが発生し、その 2 分子結合によりインジゴの異性体である赤色色素インジルピンの生成が認められた。なお、インジルピンに関する染色については多くの報告⁸⁻¹³⁾等もあり、当稿ではこれ以上触れていない。

3-3. 生藍染色絹布の食塩添加の影響

3-2 の塩無添加の染色と同様の方法で、生葉液に食塩 1、3、5g を添加し各温度に分け絹布の染色を行った。各々分光測色により得られた染色絹布の K/S- λ 曲線は、

塩 1g は無添加と、5g は 3g と類似波形になったため、無添加と塩 3g を取り上げ各曲線のピーク波長 (λ 620nm) の K/S 値を図 6 の L*a*b* 表色系の a*b* 色度図に表した。

図から各温度の色目の変化が明瞭に表れた。温度 0℃ は、図中の時間経過による全てのスポットは a*b* 値ともにマイナス領域にあり青味が深いことを示し、調製直後から時間経過に伴い b* 値は徐々にプラス方向にシフトし青味は浅くなった。塩添加においては 120 分以外は無添加と同傾向を示し、経過 0 分スポットでは無添加とはほぼ同位置にあり、表面濃度には効果が得られないことが窺えた。

温度 25℃ と 30℃ は温度が近いこともあり全体のスポットの動きはよく似ている。両図共に調製後 0 分の b* 値はマイナス側にあるが 30 分後プラス付近にシフトし、それ以降は a* プラス側に傾きつつ b* 値もプラスへ増加し黄味帯びてくる。塩添加の 25℃ ではバラツキはあるものの無添加に比べ a* プラス側に傾き b* 値は僅かに低下した。なお、30℃ ではスポットの動きは 25℃ とほぼ同傾向を示すが無添加と大差は認められなかった。

図 40℃ では調製後のスポットの b* 値はマイナス側にあるが、30 分ではプラス側にシフトして青色目は消え、その後も b* 値は増えつつ a* プラス側へ徐々にシフトし赤

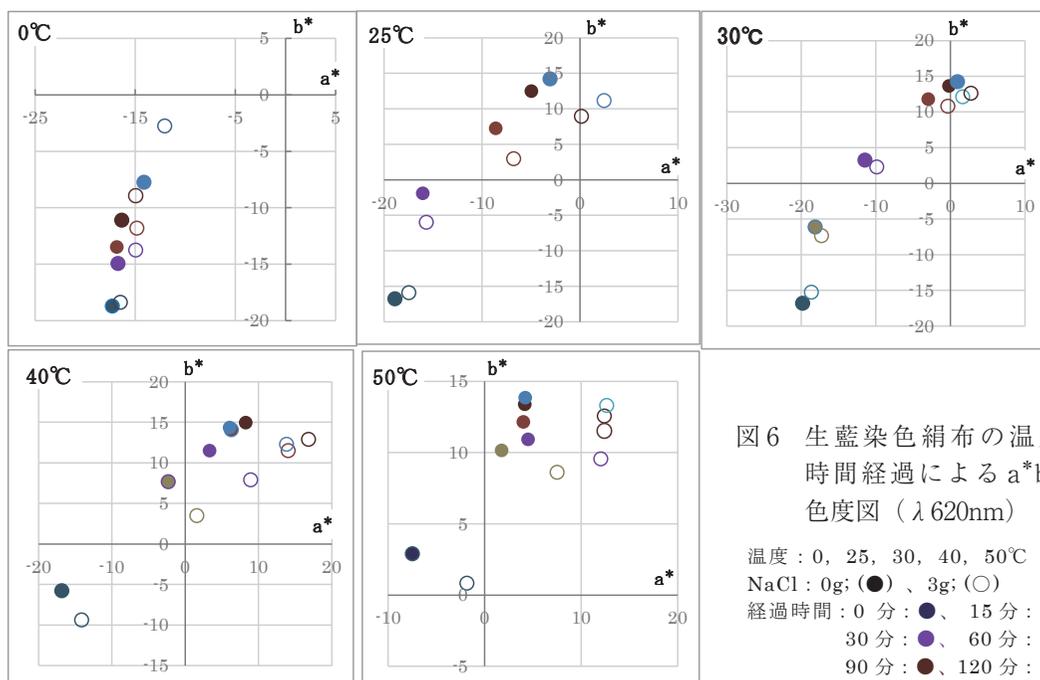


図 6 生藍染色絹布の温度時間経過による a*b* 色度図 (λ 620nm)

温度 : 0, 25, 30, 40, 50℃
 NaCl : 0g; (●)、3g; (○)
 経過時間 : 0 分 : ●、15 分 : ●
 30 分 : ●、60 分 : ●
 90 分 : ●、120 分 : ●

味帯びた。塩添加については無添加と同じ方向性で b^* 値は若干低下し a^* 値は大きく増加した。

図 50℃では今までの温度と大きく異なり、スポットは全て b^* プラス側にシフトし、0分スポットのみ a^* 値はマイナス側にあるが、それ以外は両軸のプラス方向に位置した。塩添加では0分以外の b^* 値は無添加と大差ないが、いずれも a^* プラス側に大きくシフトし 30分以降は赤味が強くなった。

このように、絹布の色目は塩添加においても図 4 の無添加と同様に抽出液の温度により影響を受け、浅葱色が得られるのは低温の短時間に限られ、本実験では 0~30℃の調製直後の染色が適していることが示された。また 0℃では無添加と大差はないが、加温により色目は大きく赤味が増加することが明らかになり、インドキシルは繊維内でのインジゴ生成の方向ではなく、イサチンから異性体インジルピンへと進む反応が優先することが窺えた。

3-4. 冷凍藍染色絹布の K/S- λ 曲線

生藍冷凍葉を用いた染色絹布の表面色について抽出液に酸化防止剤アスコルビン酸添加の有無により検討を行った。冷凍藍を用いた報告^{10, 11)}によると色素インジカンは冷凍後急激に減少し、存在しても酵素が死活するため青色発色は困難とされ、実験ではその確認および抽出時の酸化防止剤の効果について調べた。図 7 (a) は酸化防止剤無添加における抽出 15 分後染色の K/S- λ 曲線を示す。図のように波形はピーク波長の K/S 値 (λ 620nm) は最大でも 0.5 と低いが生藍と同波形を表し、僅かにインジカンの残存が認められた。図 (b) は抽出 25 分後の K/S- λ 曲線である。図から明ら

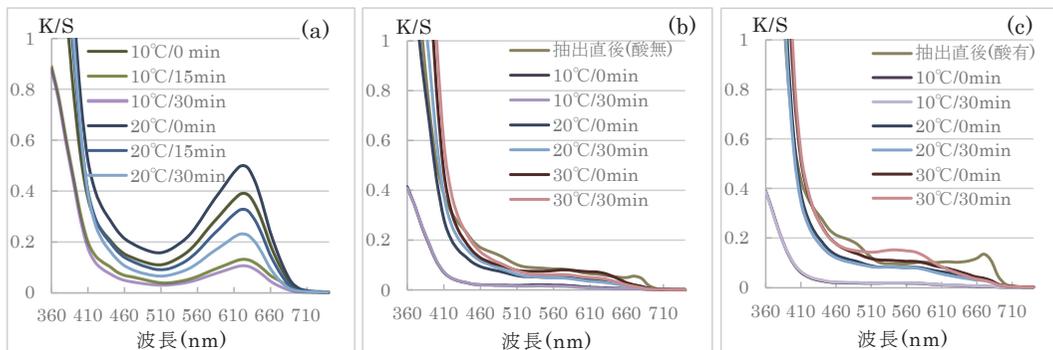


図 7 冷凍藍染色絹布の K/S- λ 曲線

染色：抽出 15 分後：(a)、抽出 25 分後（酸化防止剤無）：(b)、抽出 25 分後（酸化防止剤有）：(c)、

かなように直後は $\lambda 670\text{nm}$ に弱いピークが認められるが、他の全ての曲線は共にピーク ($\lambda 620\text{nm}$) は消失しブロードになり、温度や経過に関わらず視覚的にはほぼ無色となった。続く図 (c) の酸化防止剤添加は図 (b) と波形は似ているが、抽出直後は $\lambda 670\text{nm}$ の吸収が明瞭になり、 30°C /30分曲線も $\lambda 560\text{nm}$ 付近でやや増加が認められた。ただ、視覚的には 20°C は青グレー、 30°C はやや赤グレー味を感じる程度で、どれも色目はほぼ無色に近く本実験ではこれ以上の追求は行っていない。

このように冷凍生葉では抽出直後であれば極めて淡色ながら青味を呈することから、酵素は全て死活せず僅かに残存していたことが窺える。また、抽出25分後の染色では、生藍を示す吸収ピークは消失しており、酵素の存在は認められなかった。すなわち冷凍葉の場合、酸化防止剤の有無に関わらず生藍染色と同じ浅葱色の発色は非常に困難なことが示された。

4. まとめ

本報告は生藍染色における絹布の色目について、絹布表面濃度に及ぼす藍液の温度や染色までの時間経過、また塩添加による影響を検討した。

生葉染色時の染液温度については低温での発色は加温時よりも色目は淡色ながら経時でも安定し、酵素が比較的分解しにくいことが窺えた。実験温度中、浅葱色が得られるのは加温 30°C の調整後直ちの染色が適していたが、 0°C 以外では15分経過後のK/S値は大きく減少した。また 40°C 以上においては、調製後から色目は淡色で、経過後は赤紫帯びた。この結果から加温により酵素の分解が進むとインドキシルの減少が大きく、経時に伴い藍液中のインドキシルは異性体の色素インジルビンの生成に進むことを確認した。

塩添加について、乾葉の絹染色では無添加よりもK/S値の増加に繋がったのに対し、生葉の染色直後に得られる色目では塩を加えてもほとんど効果は得られなかった。しかし、生葉抽出液の加温染色では無添加に比べ色目は赤味が強くなり、それは加温と共に増加し、異性体のインジルビン生成の促進が示唆された。

冷凍生葉の染色では、酸化防止剤無添加の抽出15分後のK/S曲線には生藍同様の吸収ピークが僅かに表れたが、抽出25分経過後においては酸化防止剤の有無に関わらずK/S曲線にはピークが表れず染色布はほぼ無色となった。すなわち、冷凍中に酵素は抽出直後は僅かに残存していても直ぐに分解し不活化すると考えられ、繊維内でのインジゴの生成は困難なことが示された。

以上のように生葉染色における発色条件が測色データにより明らかになり、これら

が今後の生葉染色の一助となればと考えている。

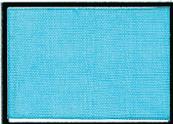
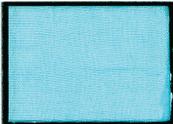
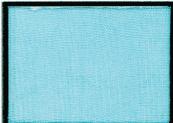
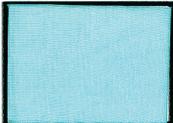
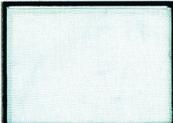
文 献

- 1) <http://hidetoshikanzaki.com>
- 2) 「藍の生葉染め」：(株)田中直染料店 (2015)
- 3) 山崎青樹：「草木染色歳時記」、pp66-67 (1998)
- 4) 吉岡常雄：「天然染料の研究」、pp51-54 (1974)
- 5) 麓 泉：覚誉会 繊維染色研究会「葆光」、No.1 (1989)
- 6) 高木豊：「染色 a」、No.182、pp18-23 (1996)
- 7) 北澤勇二：「染色 a」、No.160、pp30-34 (1994)
- 8) 牛田智：「染色 a」、No.246、pp69-72 (2001)
- 9) 牛田智：「染色 a」、No.225、pp64-67 (1999)
- 10) 牛田智：繊維工学、Vol.56、No.1、pp30-35 (2003)
- 11) 牛田智・川崎充代：日本家政学会誌、Vol.52、No.1、pp75-79 (2001)
- 12) 牛田智・谷上由香・太田真祈：日本家政学会誌、Vol.49、No.4、pp389-395 (1998)
- 13) 牛田智・谷上由香：日本家政学会誌、Vol.49、No.9、pp1023-1036 (1998)

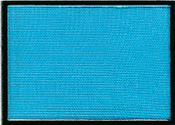
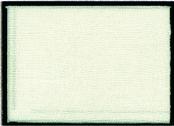
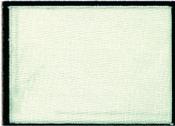
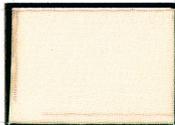
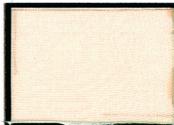
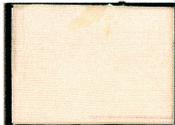
謝 辞

本研究に当たり、蓼藍の育成および採取等にご協力いただきました（公財）覚誉会「キャンピング指月林」のスタッフの皆様に厚くお礼申し上げます。

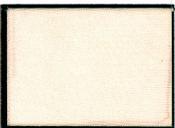
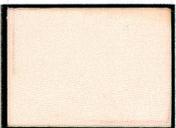
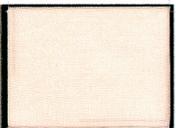
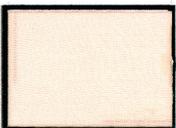
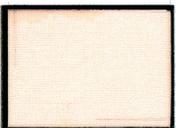
「生藍」染色絹布
(温度0°C)

浴調整後	NaCl/0	NaCl/1g	NaCl/3g	NaCl/5g
0分				
30分				
60分				
90分				
120分				

「生藍」染色絹布
(温度25°C)

浴調整後	NaCl/0	NaCl/1g	NaCl/3g	NaCl/5g
0分				
30分				
60分				
90分				
120分				

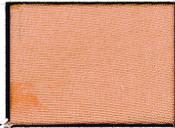
「生藍」染色絹布
(温度30°C)

浴調整後	NaCl/0	NaCl/1g	NaCl/3g	NaCl/5g
0分				
15分				
30分				
60分				
90分				
120分				

「生藍」染色絹布
(温度40°C)

浴調整後	NaCl/0	NaCl/1g	NaCl/3g	NaCl/5g
0分				
15分				
30分				
60分				
90分				
120分				

「生藍」染色絹布
(温度50°C)

浴調整後	NaCl/0	NaCl/1g	NaCl/3g	NaCl/5g
0分				
15分				
30分				
60分				
90分				
120分				

ハイノキの灰を媒染剤とした ムラサキ色素による羊毛布の染色

麓 泉

1. はじめに

これまで「葆光」で報告してきたハイノキを媒染とする染色の実験に関しては、コブナグサ、アカネカルス、ムラサキカルスなどを染材とし、海外でおこなわれている媒染方法に準じて、和・洋種ハイノキの生葉や乾燥材を用いてきた¹⁾。

しかし、本邦では古来からハイノキ科の木のほかに、椿の木の灰を用いて媒染する方法が知られている。

ムラサキ染めに関しては、万葉集（巻十二、3101）に、

「紫は、灰指すものぞ つばいちの…」と、うたわれた²⁾。

（松田 修：万葉の植物）

「指す」は、「注す」であって、「加え入れる」という意味である³⁾。

（新村 出：広辞苑）

「つばいち」は大和言葉で、「椿」の古語とされているが、海石榴市（つばいち）という名の市（いち）が、大和（奈良県）の桜井市あたりにあったとのことで、その市で売られている灰を使え、という意味であるとする説であり、さらに、「つばいち」＝「椿」とし、地名と品名をダブらせた解釈を伴っているが、筆者は必ずしも椿にはこだわらず、もしかして、ハイノキの灰も、海石榴市で売られていた可能性があったかもしれない。本報では、紫染に関してハイノキの灰が、どの程度、椿灰に追隨できるかを検証したいと思う。

灰を使う媒染法は、中国から朝鮮半島を経て伝承したと考えられているが、これまで、本邦でおこなわれてきた灰による媒染法を、伝統染色の「南部紫」の場合でみると、東北の南部地方では椿が希にしか生育しないため、ハイノキ科のサワフタギ（その地方ではニシゴリと称される）を用いており、染色に先立ち、絹糸100匁に対して、ニシゴリ灰4升到熱湯1斗を注いで濾し、その濾液に絹糸を浸けるといふ、先媒染を

おこなっている⁴⁾。

また、本報の実験では、古歌に使われている「注（さ）す」という言葉にも、注目した。

「注す」は、「広辞苑」で解釈されているように、「添加」という意味であるから、媒染の場合は、「先媒染」ではなく、染色中に媒染材を添加する「中媒染」を意味している。

これまでにおこなってきたムラサキ色素による染色実験では、主として染める前に媒染する「先媒染法」をおこなってきた。したがって、中媒染法をおこなうと発色にどのような差異があるかについても興味のあるところであり、本報の実験では、椿灰とハイノキ灰の媒染効果の比較を中媒染法でおこない、椿灰の先媒染法との比較をおこなうことにした。

試料の灰は、これまでの実験でも用いてきた粒状に砕かれたインドネシア産ハイノキを焼いて灰化したもの、および、自家植栽による和種ハイノキの枝葉を焼いて灰化したものとし、椿灰には保有している五島列島産を使用した。

2. 実 験

2.1 ハイノキの灰

2.1.1 インドネシア産ハイノキ (*Symplocos cochinchinensis*) の灰：

インドネシア産ハイノキの3gを、口径4cmの小型磁製坩堝に入れ(写真1)、無水エタノールを注いで浸し、室外の外気中で大型のステンレス寸胴鍋の底に置いて点火し、燃やして炭化した。次に、坩堝を室内の実感台上で三角架の上に載せ、都市ガスの強火で焼いて灰化した。



写真1 インドネシア産
ハイノキ粉末



写真2 和種ハイノキの灰化

得られた灰のアルミニウム成分の分析は、まず、適量の灰を酢酸酸性水で1時間煮沸してアルミニウム成分を溶かし、ドイツ・メルク社のアルミニウム Al^{+3} イオン半定量用のキットを用いて分析すると、アルミニウムイオンの含有量は0.75%であった。

また、ドイツ・マッケリー・ナーゲル社の鉄 (Fe^{2+}/Fe^{3+}) イオン半定量用のキットを用いた鉄イオンの含有量は、0.01% 未満であった。

2.1.2 和種ハイノキ (*Symplocos myrtaces*) の灰：

自家植栽している和種ハイノキの枝先の一部を剪り取って乾燥し、その3gを磁製坩堝に入れ、前記同様に無水アルコールを少量添加して燃やし、炭化してから三角架に載せ、ガス火で焼いて灰化した(写真2)。

得られた灰のアルミニウム成分を前項と同じ方法で分析すると、アルミニウムイオンの含有量は0.5%であった。

鉄イオンの含有量は0.01%であった。

2.2 椿灰

五島列島に自生する椿から現地で灰化された椿灰を購入し、所有していたので、前項と同じ方法で分析した結果、アルミニウムイオンの含有量は1.5%であった。

また、鉄イオンの含有量は、0.02%であった。

2.3 媒染と染色

前項の実験で得たハイノキの灰、および、比較のための椿灰を用い、染めながら媒染材を添加する中媒染法をおこなってムラサキ・カルス色素で染色した。このムラサキ・カルス色素は旧三井石油化学工業(株)生物学研究所で開発・生産されたもので、粒状のカルスにシコニン色素および類似化合物が4~9%含まれる⁵⁾。開発当初に、筆者は、そのムラサキカルスを用いたアルミニウム塩による先媒染で、絹布を被染布として一連の染色実験をおこない発表している⁶⁾。

今回の実験の被染布は、ウール・メルトンの112cm巾(経糸、緯糸ともに、毛90%ナイロン10%の混紡糸使用)とし、10cm角(2.6g)に裁断して使用した。

実験には300mlのビーカーを用い、被染布の25%重量のムラサキカルスから抽出したムラサキ色素で染色した。すなわち、被染布5枚分に対する量となる3.8gのカルスを、250mlの無水アルコールに一昼夜浸して得た抽出液を用意し、その50mlを1枚分として200mlの水を加え、浴比100倍の染浴で被染布を染めることにした。染浴

の温度を徐々に上げて50℃付近に達したら、あらかじめ熱水中で水に馴染ませておいた被染布を入れて昇温し、70℃になったら5%owfの媒染用の灰を添加して中媒染をほどこし、時折ゆっくりかき混ぜて80℃まで昇温しながら20分間染めた。染色後は徐冷し、50℃になったら水洗して、室内で吊るし干しにした。

以下、ハイノキの灰を媒染に用いる場合も、すべて、同じ中媒染法によった。

3. 結果と考察

染色布の写真を、写真3に示した。染色布の表面色は携帯型測色計（COLOR READER CR13、コニカミノルタ センシング製）を用いて測色し、JISZ 8729で規定されている色の三刺激値、 $L^*a^*b^*$ 値を得た。それらの結果は表1に示す。

表1 灰を用いた「中媒染」によるムラサキ染色布の色の三刺激値
(比較のために、椿灰の先媒染による染色結果も併記)

		L^*	a^*	b^*	C^*
A	無媒染	21.5	7.7	-3.1	8.3
B	椿灰(先媒染)	24.6	10.4	-7.0	12.5
C	椿灰	24.2	7.3	-7.1	10.2
D	インドネシア産ハイノキ灰	23.0	7.5	-6.0	9.6
E	和種ハイノキ灰	23.8	9.0	-7.1	11.5

注： $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$

表1の L^* は明るさの度合いを示す明度値で、 a^* は、+値であれば赤色の度合いを示す（-値は赤色の補色となる緑色の度合いを示す）。 b^* の+値は黄色を示す度合いであるが、-値は黄色の補色となる青色の度合いを示すので、表1においては、染色布のすべてが赤色と青色の尺度による紫色の範疇に入る色であることを示している。

4. まとめと考察

紫染めにおける媒染に椿の灰を使うことは半ば常識化されている。椿灰にはアルミニウム成分が含まれているので、染色実験ではアルミニウム塩を媒染に使うことが多い。また、 a^* 、 b^* 、両値の絶対値を足し併せると、色量の総合的評価を示す尺度となるから、 $[(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ を色度値 C^* としており、彩度に相当するが、無媒染の C^* が最も低いので、何れの媒染によっても色量が無媒染より高く出ていることがわかる。

そのなかでも、やはり、Bの椿灰による先媒染で染めた場合の a^* の値が最も高く、



- A：未媒染
- B：椿灰で先媒染
- C：椿灰で中媒染
- D：インドネシア産のハイノキの
灰で中媒染
- E：和種ハイノキの灰で中媒染

写真3 染色布

赤みの多い紫色になっている。ということは、ハイノキ類で媒染した場合は、いずれも赤みの少ない色になっているということになるが、Bの次に赤みが多いのは、Eの和種ハイノキによる中媒染のムラサキ染色布であり、青みの値を示す b^* の-値についても、和種ハイノキ灰の中媒染による染色布の-値は高く、椿灰による先媒染の染め色に最も近いことが証明された。

また、東北地方でおこなわれていたハイノキ科のニシゴリの灰による媒染でムラサキ染めが可能であるのなら、他の同じハイノキ科の木の灰でどのような媒染効果があるかについて注目した。そして、古歌でうたわれてきたムラサキ染めの色を出すための「椿灰を注（さ）す」については、「中媒染をする」意味と解し、椿灰と和種、およびインドネシア産のハイノキの灰による中媒染をおこなって羊毛布を染める実験をおこなった。

その結果、和種ハイノキの灰を中媒染に用いたムラサキ染めは、椿の灰で媒染した

場合の染め色に最も近い結果を得た。

したがって、古歌における「灰注すものぞ…」の灰が、椿灰でなくてもハイノキの灰であってもよい、とすれば、「灰注すものぞ つばいちの…」の「つばいち」は、海石榴市（つばいち）という市（いち）の名称を指しているが、売られている灰は、必ずしも椿灰でなくても、ハイノキの灰でもよかった可能性がある。実際に、どちらの灰が売られていたか、興味のあることである。

椿はその当時、花を愛でるための貴重な花木であったと思われるので、無闇に灰にされることには難があったのでは、と考えると、その海石榴市（つばいち）で売られていた灰は、椿の灰か、ハイノキの灰か、定かではなかったという可能性がある。

なお、インドネシア産ハイノキの市販品を海外で購入して供与くださった北川美穂博士に対し、深甚な謝意を表する次第です。

文 献

- 1) 麓 泉；葆光 32 号、p25 (2021)、34 号 p45、p51 (2023)
- 2) 松田 修；「万葉の植物」カラーブックス 97、p83 (1966) 保育社刊
- 3) 新村 出（編）；「広辞苑」第 4 版、p1034 (1991)
- 4) 佐島直三郎（編）；「南部むらさき」、p21 (1981) 南部むらさき染め研究会刊
- 5) 藤田泰宏、菅 忠三、原 康弘；農化誌、vol.60、849 (1986)
- 6) 麓 泉、藤田泰宏、菅 忠三、外山恭子；染色工業、vol.36、535 (1988)

《執筆者紹介》



(所長)

氏名 上 甲 恭 平
職歴 梶山女学園大学名誉教授
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 元京都女子大学家政学部教授
称号 学術博士
専攻 染色学 アパレル管理学
趣味 茶道 水彩画



(顧問)

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

2024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