

覚 誉 会  
織 維 染 色 研 究 所  
論 文 集  
葆 光

第 36 号

2025年3月

覚 誉 会  
織 維 染 色 研 究 所  
論 文 集  
葆 光

第 36 号

2025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（続） .....	3
---	---

上甲 恭平

クロムイエロー染色における染料と顔料の 色彩的相違 .....	19
------------------------------------	----

古濱 裕樹

徳山 孝子

クロムイエローにおける染料と顔料の 違いによる心理効果 .....	41
--------------------------------------	----

徳山 孝子

古濱 裕樹

「花梨」の染色性に関する一考察 — 先媒染における温度の影響 — .....	55
---	----

坂田 佳子



## ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第36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。

2024年度の来場者数は、1095名で、昨年度（1420名）比23%減となりました。ガールスカウト（京都、大阪、奈良、和歌山）のキャンプ実習が増えたものの、主力の京都市内の児童館が、引率する指導員の不足もあって不冴え、また熱中症の危険を警戒し夏期の利用が大幅に減少しました。

昨年12月25日に片岡匡三前理事長（以下片岡先生）がご逝去されました。享年93歳でした。ここにその功績に感謝し謹んでご冥福をお祈りいたします。片岡先生は、平成27年から8年間に亘り、理事長の責務を果たされました。片岡先生の尊父仁志氏は、当財団の創設者・矢代仁兵衛翁（以下、翁）と繋がりが深い方で、嵯峨野高等女学校（現・京都府立嵯峨野高等学校）の初代校長として招聘させていただくなどの交流がありました。また、哲学者として著名な西田幾多郎博士の愛弟子でもありました。片岡先生も教育者の道を歩まれ、京都府立北嵯峨高等学校校長などを歴任されました。片岡先生に、指導者としての心構えを「そもそも教師は、教え方が如何に卓越しようとして、それだけでは師ではない。生徒の心にあふれる何かを持ち合わせているのが師である。それは教師すべて人格者たれと言っているのではない。心を理解する人であればいいのだ」と教えて頂きました。龍安寺のキャンプ指月林に来られると、まず子供達の研修感想文を読まれ、皆の気持ちを知ることを楽しみにされていたことを思い出します。また「来客には、まず茶一服差し上げなさい。そうすれば、お互いに平常心で話ができますよ」とも仰っていました。それにならい、覚誉会では、所員が稽古し、申込希望者との打合せに、お茶を点てお出しできるよう努めています。片岡先生にはいつも職員を励まして頂きましたこと感謝しております。今後とも一同心を合わせて、覚誉会のさらなる発展を目指してまいります。

「繊維染色研究所」では、本年度、武庫川女子大学（令和7年4月より千葉大学）の准教授古濱裕樹先生（研究分野：染色化学、天然染料染色物の色彩など）に学術研究員として加わって頂き、上甲恭平所長のもと充実した研究が行われました。

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7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（続）

上 甲 恭 平

## 1. 緒 言

羊毛繊維の酸性媒染染色の媒染に使用される 6 価クロム [Cr(VI)] は、それが持つ毒性のため使用が規制されているものの高堅牢性を有する媒染染色には欠かすことのできない媒染剤である。そのため、この染料に対するクロム媒染機構については詳しく研究され、「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水分子と反応して  $K^+$  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 基) 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。」とした説が広く受け入れられてきている。

しかしながら、平成 28 年度論文集において報告した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とする実験結果は、上記の説では全く説明することはできない。そこで、昨年度で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、重クロム酸塩添加量以外の媒染条件について、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、この錯塩形成には一定濃度以上の重クロム酸塩の添加において 80℃ 以上の媒染温度が必要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) へ還元される必要があるが、この還元過程を省き Cr(III) イオンである硝酸クロム [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、硝酸クロムでは“染料-Cr”錯塩の 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。これらのことから、“染料-Cr(III)-繊維”錯塩形成には、一定量以上の重クロム酸カリウムが添加された系において、80℃

以上の媒染温度下で染着サイトに収着した  $\text{HCrO}_4^-$  の  $\text{Cr(VI)}$  が  $\text{Cr(III)}$  に還元される過程で生じる染料収着サイト周辺的环境変化が深く関係していることが示唆された。

そこで本年度では、昨年度に引き続き、まず上で述べたように「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 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) が遊離して繊維に還元側鎖 (-SH 基) 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  $\text{Cr(VI)}$  から  $\text{Cr(III)}$  の状態に急速に還元される。」とされていることから、 $\text{Cr(VI)}$  から  $\text{Cr(III)}$  への還元酸化反応にシスチン (CySSCy) とシステイン (CySH) がどの程度関わっているのかについて検討することとした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料および試薬

被染試料には、前報と同様に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。試薬には試薬特級の無水ボウ硝および酢酸を、均染剤には市販工業製品のニッコール B-10 および FDN320 を精製せずにそのまま使用した。処理剤には、還元剤に佐々木化学社製チオグリコール酸アンモニウムを、-SH 基修飾剤にヨードアセトアミド ( $\text{ICH}_2\text{CONH}_2$ )、ヨード酢酸 ( $\text{ICH}_2\text{COOH}$ )、N-エチルマレイミド ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$ ) の試薬特級を精製せずにそのまま使用した (図1)。染料には、酸性媒染染料 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 を精製せずに用いた (図2)。

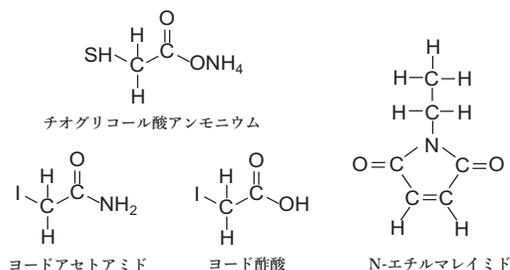


図1 還元剤および-SH 基修飾剤の構造式

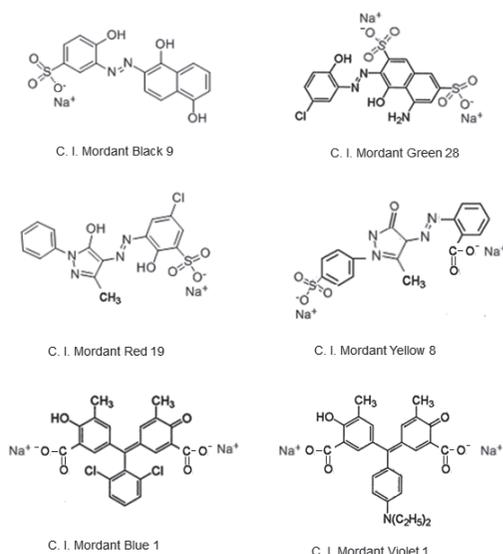


図2 使用した酸性媒染染料の分子構造

## 2.2 改質処理方法

### 2.2.1 還元処理

アンモニア水により pH9 に調整した 5% チオグリコール酸アンモニウム (TGA) 溶液を 25℃ に調温し、予め煮沸水にて 5 分間膨潤させた羊毛試料布 (1 枚 2g) を投入し、5 分および 10 分浸漬処理した。その後、水道水で十分に水洗し乾燥させ、染色および -SH 基修飾処理に供した。

### 2.2.1 -SH 基修飾処理

各修飾処理剤の 0.1mol/L 水溶液を調整し、ヨードアセトアミドとヨード酢酸は溶液 pH を調整せずに、N-エチルマレイミドはリン酸水素二ナトリウムでリン酸緩衝液により pH8 に調整した。処理は、ヨードアセトアミドとヨード酢酸については溶液を 50℃ に調整した後、未処理羊毛布および還元処理羊毛布を入れ 30 分間浸漬することで行なった。同様に、N-エチルマレイミドでは 25℃ で 30 分浸漬処理することで行なった。いずれの処理においても処理後十分に水洗、風乾させた。

## 2.3 染色方法

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 ; 所定濃度、無水硫酸ナトリウム ; 4% o.w.f. ニッコール B-10 ; 2% o.w.f. FDN320 ; 4% o.w.f. となるように所定量を加え十分に溶解した後、60% w/w 酢酸水溶液 ; 4% o.w.f. となるように所定量加えて染液とした。なお、染浴初期 pH は 4.4 であった。

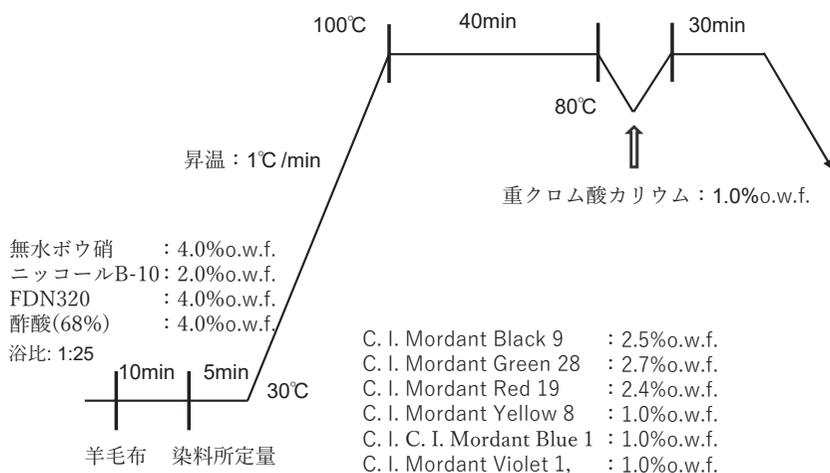


図3 染色温度プログラム設定と染料溶液組成

染色および媒染処理は図3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（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、重クロム酸カリウムを染着量に対して過剰量（1.0% o.w.f.）加え溶解させた後、取り出した羊毛布を再度投入し、媒染温度まで昇温し30分間処理を行った。処理後、羊毛布を取り出し水洗、乾燥させた。

## 2.4 染色布の表面色測定

染着量は繊維表面濃度（K/S値）より評価した。繊維表面染料濃度（K/S値）は、分光色色差計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反射率よりクーベルカ・ムンク関数を用いて求めた。

# 3. 結果と考察

## 3.1 -SH基修飾剤単独処理の影響

### 3.1.1 C. I. Mordant Blue 1による絹繊維の染色

まず、酸性媒染染料の染色およびCr媒染での染色媒染挙動におよぼす-SH基修飾剤処理の影響について、ジスルフィド（-SS-）結合やシステイン（CySH）を構成アミノ酸に含まない絹繊維を用いて検討を行なった。

図4にC. I. Mordant Blue 1で染色したヨードアセトアミド処理絹布のK/S-波長曲線を示した。

ヨードアセトアミド処理布のK/S値は未処理布のそれより大きくなっているが、曲線のピーク形状には変化は見られない。ヨードアセトアミドはCySHやヒスチジンと不可逆的に反応するが絹布にはいずれも含まれていないためアミノ基との反応が考えられる。しかし、処理pHおよび染着量（K/S値）が高くなっていることからアミノ基とも反応していないと考え

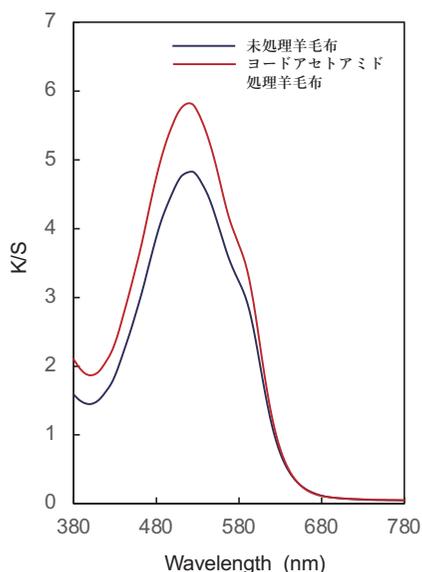


図4 C. I. Mordant Blue 1により染色した未処理絹布とヨードアセトアミド処理絹布のK/S-波長曲線

られる。このことから、処理に伴い化学構造には影響をおよぼさないが物理構造に若干影響をおよぼしていると考えられる。

続いて、Cr 媒染処理におよぼす影響について調べた結果を図5に示す。この図では、ヨードアセトアミド処理染色絹布のクロム媒染処理後の K/S 値が未処理絹布のそれより低くなっているが、曲線のピーク形状には変化は見られない。残存錯塩染料濃度には違いが見られたが、K/S-波長曲線のピーク形状に違いが見られなかったことから、収着しているヨードアセトアミドはCr 媒染処理による染着染料との錯塩形成反応には影響をおよぼしていないと言える。

なお、図5での K/S-波長曲線は以下で示す羊毛布での Cr 媒染処理布のそれと大差ない。このことから、Cr(VI) から Cr(III) への還元反応に CySH が関与していると考えられているが、Cr(VI) の還元にジスルフィド結合の加水分解により生成した還元側鎖 (-SH 基) が必ずしも関与する必要はないことを示しているように思われる。この点について、羊毛繊維の含まれる -SH 基の修飾による影響を調べることから検討を進める。

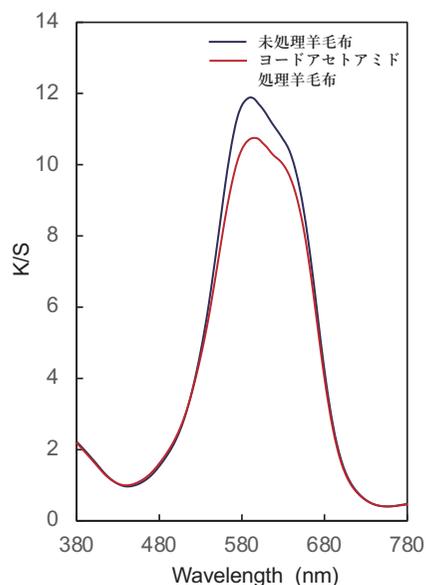


図5 C. I. Mordant Blue 1により染色した未処理絹布とヨードアセトアミド処理絹布のクロム媒染処理後の K/S-波長曲線

### 3.1.2 C. I. Mordant Blue 1 による羊毛繊維の染色

羊毛繊維内に含まれるジスルフィド (-SS-) 結合はシスチン (CySSCy) として存在しているが、外・内部環境の酸化還元電位や内部 pH が変化することにより  $CySSCy \rightarrow CySH$  の反応が進行し CySSCy および CySH の量的関係は変動している。しかし、常に未処理羊毛内には一定量の CySH が存在している。ここでは、まず今回使用した修飾剤により未処理羊毛布を処理することによる酸性媒染染料の染色および Cr 媒染での染色媒染挙動について調べた。-SH 基の封鎖の確認も含め修飾剤にはヨードアセトアミド以外にヨード酢酸、N-エチルマレイミドを用い、図6に C. I. Mordant Blue 1 で染色した各 -SH 基修飾剤処理羊毛布の K/S-波長曲線を示した。

図から明らかなように、ヨード酢酸を除き修飾剤処理布の K/S-波長曲線は未処理布のそれと一致している。ヨード酢酸処理布については絹布の場合と同様にヨード酢

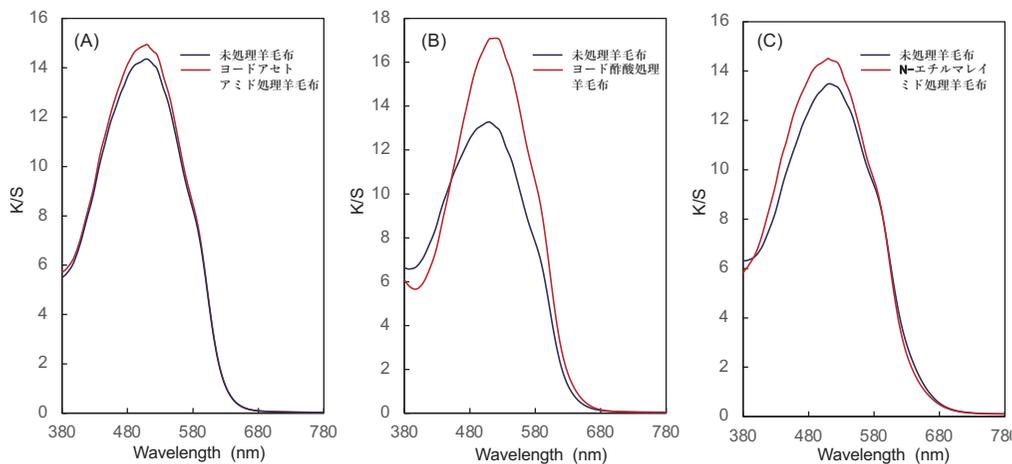


図6 C. I. Mordant Blue 1により染色した未処理羊毛布と修飾剤処理羊毛布のK/S-波長曲線。

修飾剤：(A) ヨードアセトアミド、(B) ヨード酢酸、(C) N-エチルマレイミド

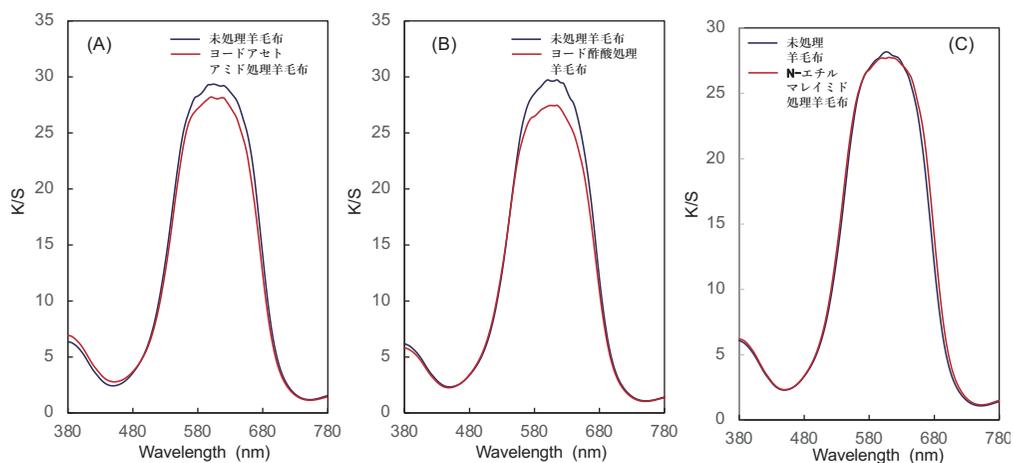


図7 C. I. Mordant Blue 1により染色した未処理羊毛布と修飾剤処理羊毛布のクロム媒染処理後のK/S-波長曲線。

修飾剤：(A) ヨードアセトアミド、(B) ヨード酢酸、(C) N-エチルマレイミド

酸処理布のK/S値が未処理のそれより大きくなっているが、曲線のピーク形状はほぼ一致している。

次に、図7に各修飾処理羊毛布のCr媒染処理後のK/S-波長曲線を示した。

いずれの修飾剤においても、修飾処理羊毛布のK/S-波長曲線は未処理羊毛布の曲線とほぼ重なっており、Cr媒染処理による染色染料との錯塩形成反応には絹繊維と

同様に修飾剤処理は影響をおよぼしていないと言える。既に述べたように、羊毛では絹と異なり -SH 基が一定量含まれていることから、使用した修飾剤は -SH 基と反応しており、修飾処理羊毛では CySH やヒスチジン (His) の還元作用は封じられていると考えられる。このことは、絹の媒染でも述べたように、Cr(VI) から Cr(III) への還元には CySH や His の還元作用が働かなくても他の要因により Cr(III) への還元が進行していることを示唆するものである。

ここまでの結果は、C. I. Mordant Blue 1 によるものであることから、他の染料を用いて同様の実験を行った。

### 3.1.3 各種染料による羊毛繊維染色

ここでは、Cy-SH 基修飾剤には、染料が染着する際に静電的相互作用の影響を受け難いヨードアセトアミドを用いることとした。図 8 に各染料により染色した未処理羊毛布とヨードアセトアミド処理羊毛布の K/S-波長曲線を示した。

図から明らかなように、染着量におよぼすヨードアセトアミド処理の影響は染料の

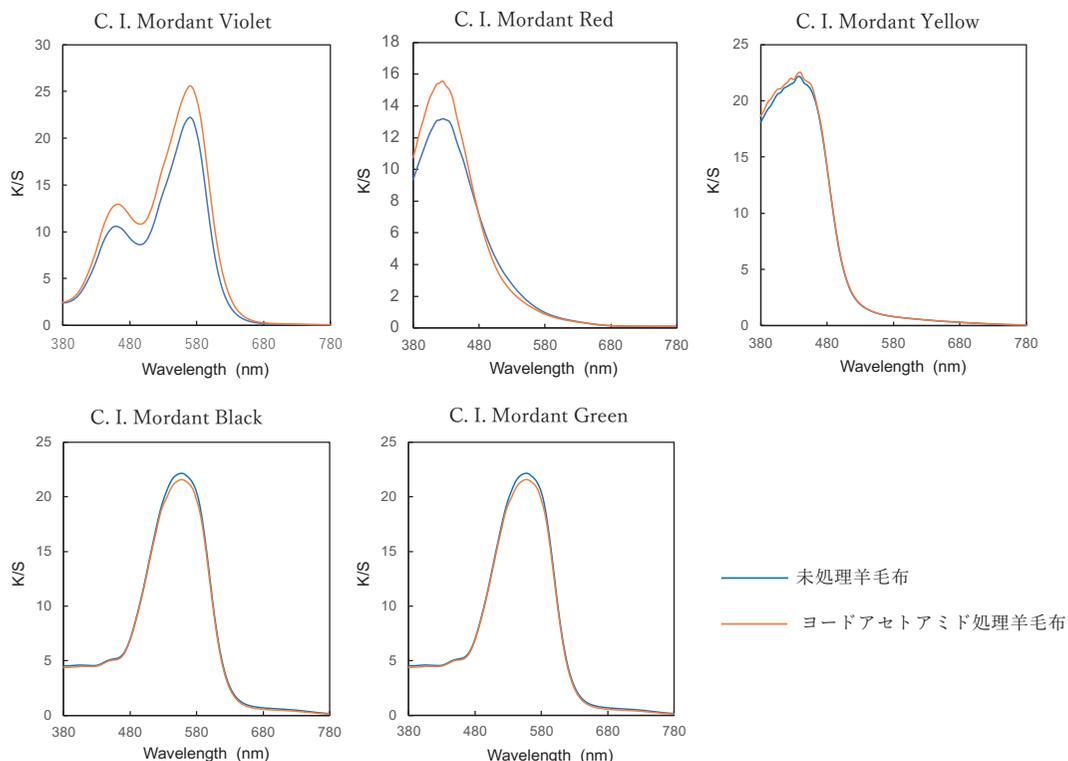


図 8 各種染料により染色した未処理羊毛布とヨードアセトアミド処理羊毛布の K/S-波長曲線

構造によって異なるようである。影響が見られたのは、ヨードアセトアミド処理布の K/S 値が未処理布のそれより大きくなっている Violet と Red の 2 種類であったが、曲線のピーク形状には変化は見られない。一方、影響が見られなかったのが Yellow、Black、Green の 3 種類であった。このことから、Cy-SH 基の修飾に伴う化学構造の変化が、その周辺の物理構造に影響をおよぼすが、その構造変化が染着量に反映するかは染料の構造に依存すると言える。

続いて、Cr 媒染処理におよぼす影響について調べた結果を図 9 に示す。

これらの図から、いずれの染料においても媒染後の K/S-波長曲線は染色時の染着量の差異がそのまま反映するが、曲線のピーク形状にはヨードアセトアミド処理の影響は見られない。このことは、処理よりに伴い R-SH が R-S-CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> と修飾されているが、これらの残基はクロム媒染処理による染着染料と繊維高分子鎖との錯体形成反応には関与していないと考えることができる。このことは、Cr(VI) から Cr(III) への還元でジスルフィド結合の加水分解により生成した還元側鎖 (-SH 基) が必ずし

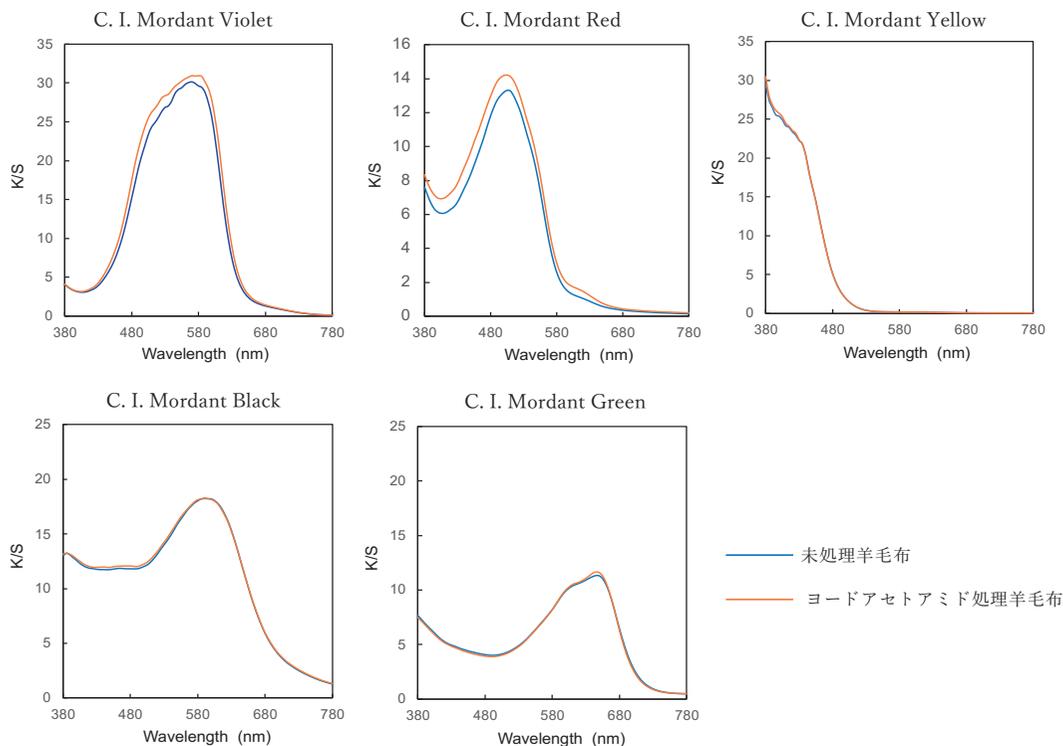


図 9 各種染料により染色し未処理羊毛布とヨードアセトアミド処理羊毛布のクロム媒染処理後の K/S-波長曲線

も関与する必要はないことを示しており、緒言で記した「繊維に還元側鎖 (-SH 基) が、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する。」との説には疑問を抱かざるを得ない。

以下では、羊毛繊維の含まれる -SH 基そのものの染色および媒染におよぼす影響について再確認の意味も含め、過剰に -SH 基が存在する還元処理羊毛布とその -SH 基を封鎖した還元／修飾処理羊毛布に対する染色および媒染挙動について検討を進めた。

### 3.2 還元処理羊毛および還元／修飾処理羊毛繊維での染色・媒染挙動

#### 3.2.1 C. I. Mordant Blue 1 による還元処理羊毛布の染色

還元処理はパーマ施術に使用される TGA を使用したが、TGA はキューティクルだけでなくコルテックス域の -SS- 結合を切断し CySH となることはよく知られている。また、空気酸化による -SS- 結合への再結合反応は緩慢であることも知られている。このことより、還元処理用毛布の染色および Cr 媒染処理は、-SH 基が過剰に存在した状態で処理されていると考えられる。図 10 に、還元 5 分および 10 分処理羊毛布の C. I. Mordant Blue 1 による染色および Cr 媒染処理羊毛布の K/S- 波長曲線を示す。

還元処理羊毛では、明らかに処理布と未処理布の K/S- 波長曲線が異なっている。

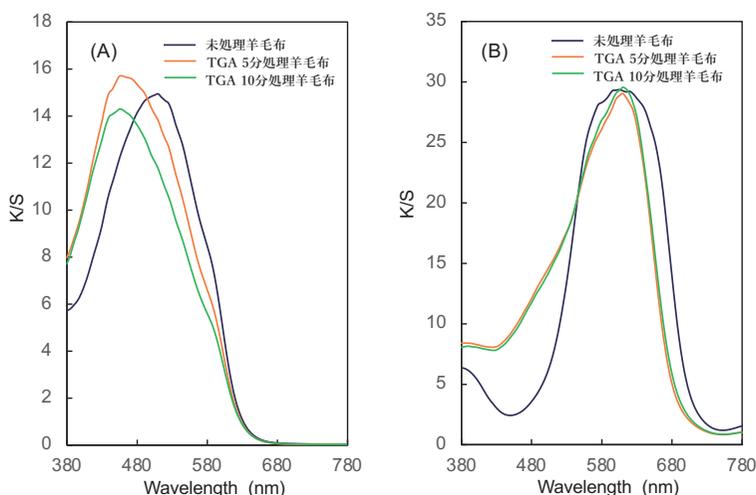


図 10 C. I. Mordant Blue 1 により染色した未処理羊毛布および還元処理羊毛布のクロム媒染処理前 (A) および媒染処理後 (B) の K/S 波長曲線

同様に、Cr 媒染処理後の曲線も染色時での状態を反映し曲線の形状は異なっている。このことは、繊維内に存在する -SH 基は Cr(VI) の還元に作用するかもしれないが、過剰に存在すると染料にも作用し染料構造に変化をもたらしたものと考えられる。この現象は、羊毛の実用染色においてしばしば観察されることで、その対応として還元されやすい染料を使用する場合、酸化剤を共存させて染色する。ただし、還元処理羊毛布の Cr 媒染処理後の 450nm ~700nm のピーク形状を未処理布のそれとほぼ一致しており、染着した染料は未処理羊毛布での錯塩状態をとっているものと推察される。

### 3.2.2 C. I. Mordant Blue 1 による還元／修飾処理羊毛布の染色

続いて、過剰な -SH 基を封鎖した場合での染色・媒染挙動を調べるとともに還元剤の -SS- 結合以外の作用の影響について検討した。図 11 に C. I. Mordant Blue 1 による 3 種の -SH 基修飾剤処理した還元 5 分および 10 分処理羊毛布の K/S- 波長曲線を示す。

得られた結果は、図 11 に示した -SH 基修飾剤処理羊毛布の結果と同傾向の結果となり、ヨード酢酸を除き修飾剤処理布の K/S- 波長曲線は未処理布のそれとほぼ一致している。このことは、還元羊毛布に見られた -SH 基の還元性が軽減されたことを示している。すなわち、-SH 基修飾剤は繊維内の -SH 基の封鎖反応として働いていること、また、還元剤による -SS- 結合の切断に伴い繊維内部の物理構造の変化は染色

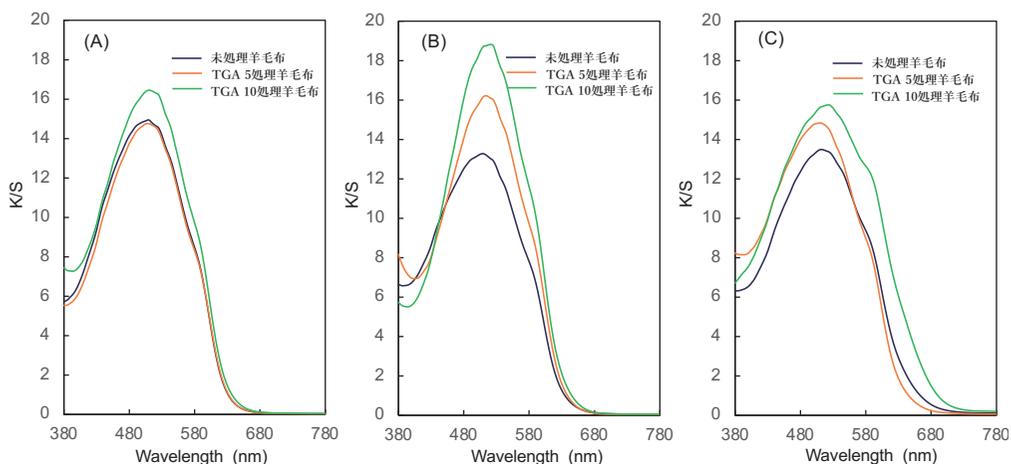


図 11 C. I. Mordant Blue 1 により染色した -SH 基修飾剤処理還元 5 分および 10 分処理羊毛布の K/S 波長曲線。

修飾剤：(A) ヨードアセトアミド、(B) ヨード酢酸、(C) N-エチルマレイミド

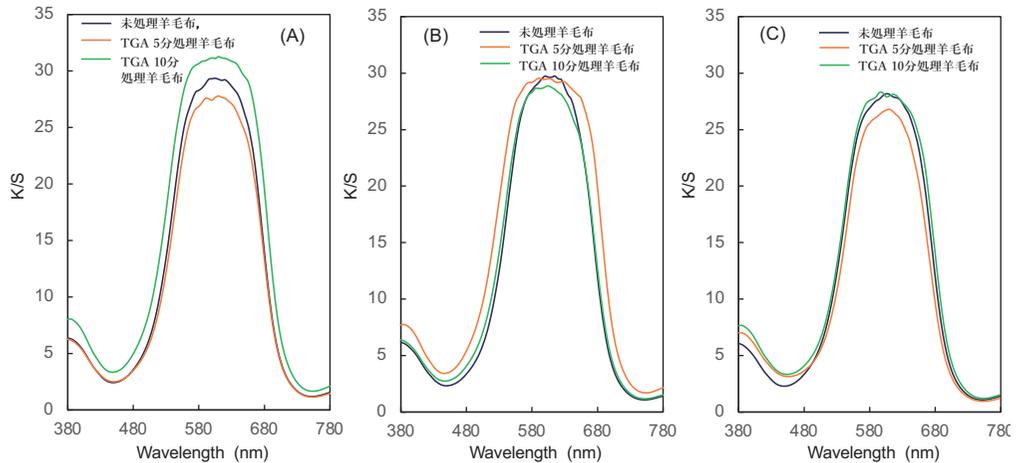


図 12 C. I. Mordant Blue 1 により染色した -SH 基修飾剤処理還元 5 分および 10 分処理羊毛布のクロム媒染処理後の K/S- 波長曲線。  
修飾剤：(A) ヨードアセトアミド、(B) ヨード酢酸、(C) N-エチルマレイミド

性には大きく影響していないことを示している。ただ、ヨード酢酸においては染色性を向上させるように内部環境（特に荷電環境）を変化させているものと考えられた。

続いて、Cr 媒染処理への影響について、図 12 に図 11 の修飾剤処理羊毛布に対する Cr 媒染処理試料の K/S- 波長曲線を示す。

いずれの還元処理羊毛布においても、Cr 媒染処理後の K/S- 波長曲線は未還元羊毛布の曲線とほぼ一致おり、Cr 媒染処理前の染着量が反映した結果になっている。ただ、ヨードアセトアミド処理での還元 10 分処理羊毛布とヨード酢酸処理での還元 5 分処理羊毛布では、ピークに見られるピークトップがより強く現れており Cr 媒染による錯塩反応が若干進んでいると捉えることができる。いずれにしても、還元後生成した -SH 基を封鎖した羊毛布での染着染料に対する媒染作用は、未処理羊毛布のそれと変わらないことを示しており、先に述べた Cr

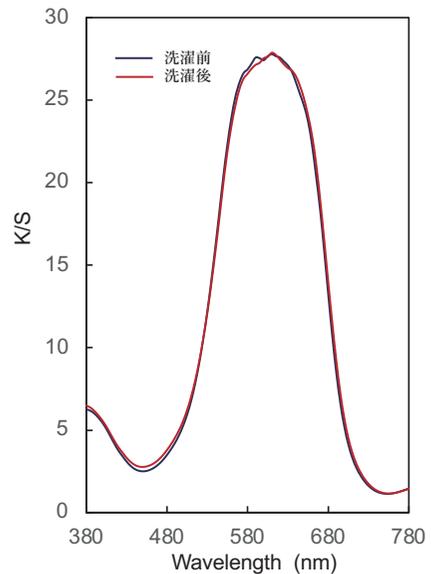


図 13 C. I. Mordant Blue 1 により染色・クロム媒染した還元 (5 分) / ヨードアセトアミド処理羊毛布の洗濯試験処理前後の K/S- 波長曲線。

(VI) から Cr(III) への還元には CySH やヒスチジンの還元作用が働かなくても他の要因により Cr(III) への還元が進行していることを支持する結果となっている。

なお、K/S-波長曲線からは還元／修飾処理羊毛布においても、クロム媒染より“染料-Cr(III)-繊維”錯塩が形成されていると考えられるが、この点を確かめるため、還元処理5分／ヨードアセトアミド処理布のクロム媒染後の試料を JIS の洗濯堅牢度試験に準じて洗濯行った。その結果を図 13 に示した。

結果では、洗濯前後での K/S-波長曲線に差が見られておらず、“染料-Cr(III)-繊維”錯塩が形成されていることが確かめられた。

### 3.2.3 各種染料による還元処理羊毛および還元／ヨードアセトアミド処理羊毛での染色挙動

図 14 に、還元5分および10分処理羊毛布の各染料による染色およびクロム媒染処理羊毛布の K/S-波長曲線を示す。

還元処理羊毛では、5分処理と10分処理で染色に及ぼす影響は若干違いが見られるが、明らかに未処理布の K/S-波長曲線が異なっている。その影響は染料により程度の差はあるものの最も顕著な違いが見られたのは Violet と Black であり K/S-波長曲線のピーク形状が異なり変色していた。それに対して、最も影響が小さかった染料は Green であった。これらの現象は、染色が pH 4.4 で行っていることから、解離により  $R-S^-$  イオン濃度は低く染着における斥力としての寄与は小さいことから、Cy-SH 基がもつ還元力により染料自身が還元され化学構造が変化したものと考えられる。すなわち、過剰量の Cy-SH 基は酸性媒染染料の染着には負の作用として働いていることを示している。このことは、ヨードアセトアミドで処理した還元／ヨードアセトアミド処理絹布の K/S-波長曲線 (図 5) からも言える。Violet 染料を除いていずれの染料も還元／ヨードアセトアミド処理羊毛布の K/S-波長曲線とヨードアセトアミド処理羊毛布のそれとが一致しており、ヨードアセトアミドにより Cy-SH 基を修飾してしまうと染着性が変わらなくなっている。また、この結果は、還元剤による -SS- 結合の切断および修飾剤処理による繊維内部の物理構造変化はこれらの均染型染料の染着にはほとんど影響していないことを示すものである。

### 3.2.4 各種染料による還元処理羊毛および還元／ヨードアセトアミド処理羊毛での媒染挙動

続いて、還元処理羊毛および還元／ヨードアセトアミド処理羊毛に対するクロム媒

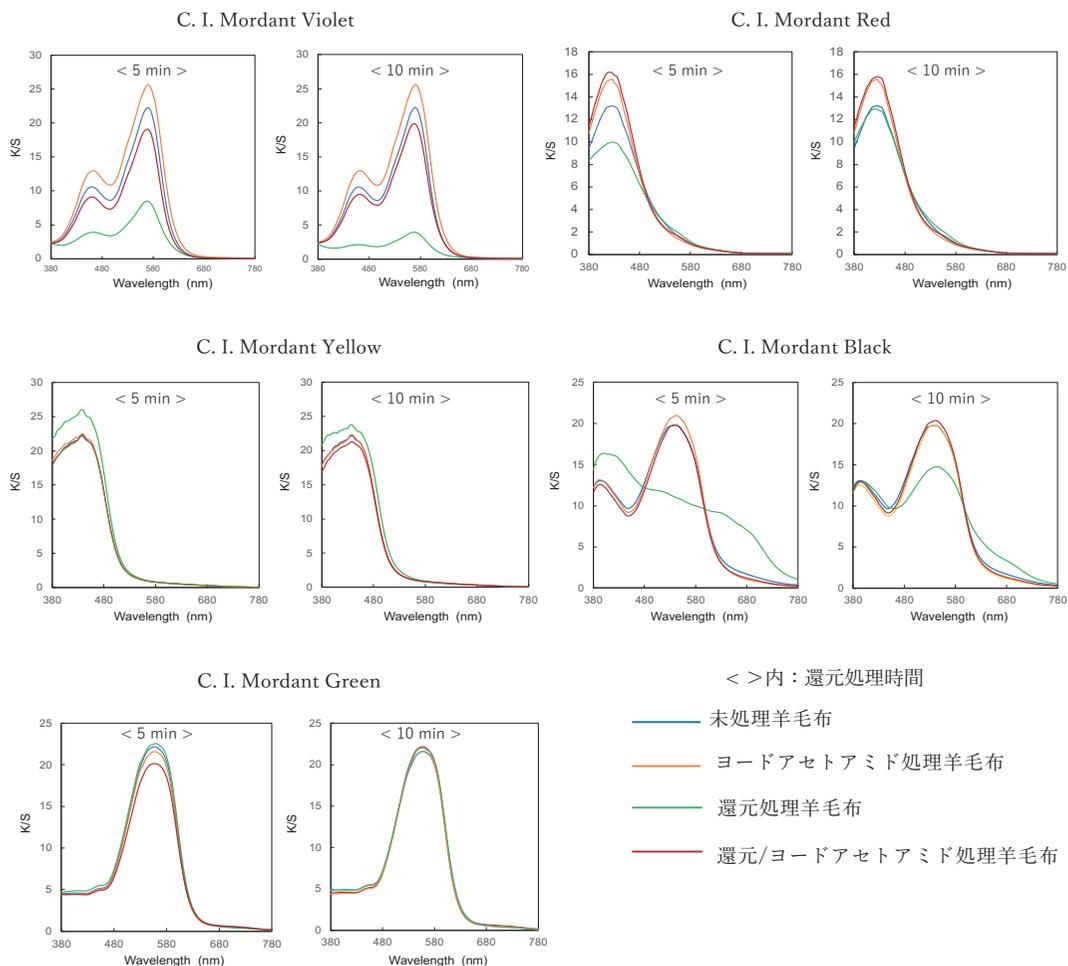


図 14 種々の染料により染色し未処理羊毛布、ヨードアセトアミド処理布、還元処理羊毛布および還元/ヨードアセトアミド処理羊毛布の K/S-波長曲線

染挙動について調べた結果を図 15 に示す。

図 15 と図 14 を見比べると、過剰量の Cy-SH 基を含有する染色布の染料の状態が媒染後にそのまま反映していないことがわかる。まず、Violet 染料は染色した段階では、K/S 値がかなり減少し染着量が抑制されていたが、それを媒染するとほぼ未処理の曲線と K/S 値的にはほとんど変わらず、580nm の主ピークの吸収がわずかに低い曲線となっている。Red 染料では、染色のみでは Cy-SH 基の影響は見られなかったが、クロム媒染での酸化条件下では酸化分解を受け色素構造が分解されている。Black 染料では、Violet 染料と同様に染色の際に還元により構造変化した染料が媒染により酸化されほぼ元の構造に戻り Cr(Ⅲ) と錯塩化していると見ることができる。

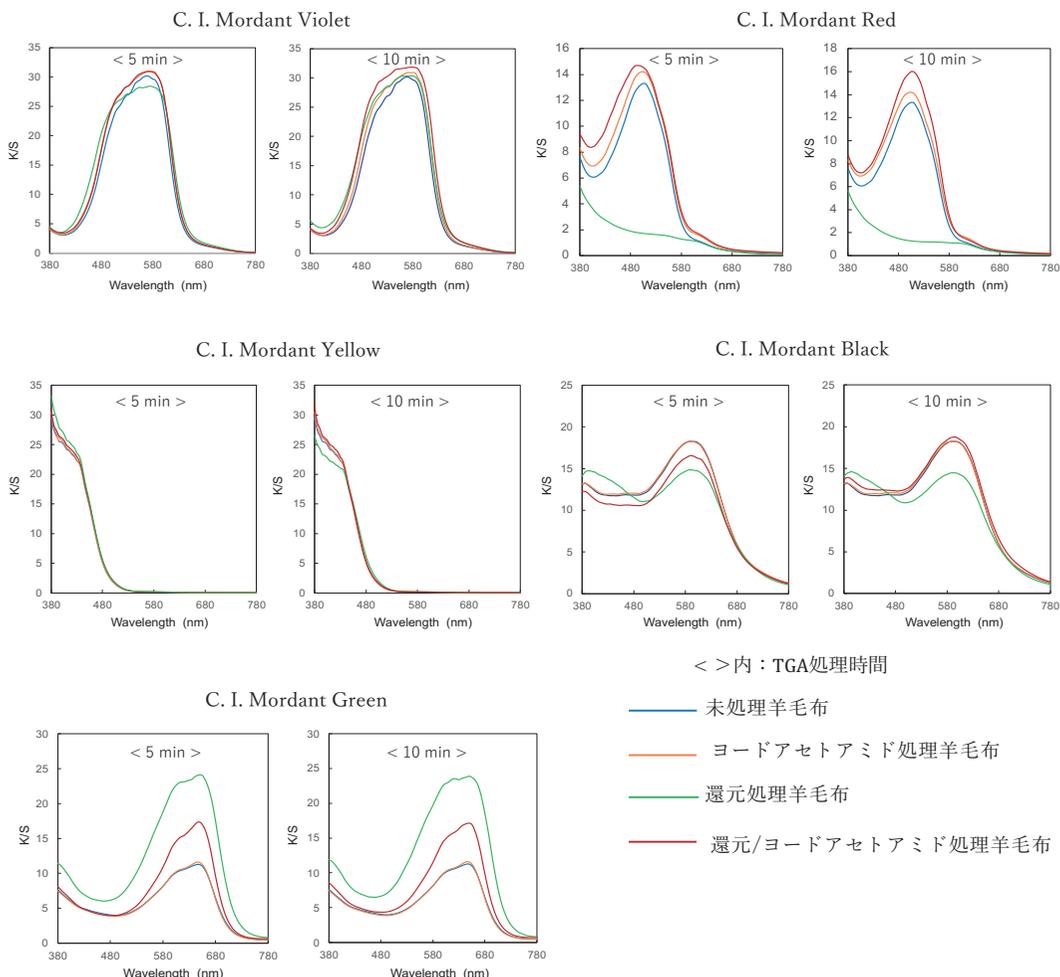


図 15 種々の染料により染色し未処理羊毛布、ヨードアセトアミド処理布、還元処理羊毛布および還元/ヨードアセトアミド処理羊毛布のクロム媒染処理後の K/S-波長曲線

また、Cy-SH 基の存在により染着量が増えた Yellow 染料では、媒染後は未処理用毛布での曲線と一致しており、Cy-SH 基の存在はクロム媒染には関与していないと言える。ここで注目されるのは Green 染料で他の染料と全く傾向が異なっている。この染料は、染色時では Cy-SH 基の多少には全く影響を受けていないが、クロム媒染後では還元処理時間にかかわらず、還元処理羊毛布の曲線の形状が変わることなく未処理羊毛布の K/S 値に比べ二倍以上となっている。しかし、ヨードアセトアミド処理することにより K/S 値が低下しており、この染料にとっては Cy-SH 基が染料との錯塩化に何らかの影響をおよぼしていることを示している。

この点については、後ほど見直すとして、Green 染料以外の染料における還元 / ヨードアセトアミド処理羊毛の媒染後の結果を見ると、全ての染料でヨードアセトアミド処理羊毛の K/S- 波長曲線とほぼ一致しており、R-SH 基および R-S-CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> が錯塩化には関与していないことが改めて確認できた。しかし、Green 染料での挙動は、過剰に存在する R-SH 基が染料-Cr- 繊維の錯塩化率を高めるように作用したと考えざるを得ない。さらに、以上の結果は、これまでに述べられてきた Cr(VI) から Cr(III) への還元には Cy-SH やヒスチジンの還元作用が働くとした媒染機構ではなく、別の反応により Cr(III) への還元が進行していることを支持する結果と言える。

#### 4. 結 語

昨年度までの研究により、“染料-Cr(III)- 繊維” 錯塩形成には、一定量以上の重クロム酸カリウムの添加と 80℃ 以上の媒染温度において、染着サイトに収着した HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> の Cr(VI) が Cr(III) に還元される過程で生じる染料収着サイト周辺環境変化が深く関係していることが示唆された。そこで、本年度では、Cr(VI) から Cr(III) への還元過程に着目し、繊維内での Cr(VI) から Cr(III) への還元酸化反応に CySSCy と Cy-SH がどの程度関わっているのかについて、まず、C. I. Mordant Blue 1 を用いて CySSCy と Cy-SH を含有しない絹布に対する Cr 媒染処理での錯塩形成挙動を、続いて、6 種類の酸性媒染染料を用いて、-SH 基封鎖羊毛布、過剰 -SH 基含有羊毛布およびその Cy-SH 基を封鎖した羊毛布に対するクロム媒染処理での錯塩形成挙動について検討した。その結果、絹布およびいずれの処理羊毛布においても、Cr 媒染処理後の K/S- 波長曲線が未処理羊毛布のそれとほぼ一致していたことから、“染料-Cr(III)- 繊維” 錯塩が形成しており、Cy-SH 基そのものは“染料-Cr(III)- 繊維” 錯塩に関与していないものと考えられた。さらに、繊維内での Cr(VI) から Cr(III) への還元反応に、これまでの説であるジスルフィド結合の加水分解により生成した還元側鎖 (-SH 基) が必ずしも関与する必要はなく、他の要因により Cr(III) への還元が進行していることが明らかになった。

以上のように、酸性媒染染色におけるクロム媒染は、これまで考えられてきた機構とは異なる大変複雑な一連の反応が関わっている。この一連の反応については未だ不明な点が残されており、媒染過程での反応機構の全体像を説明することはできないが、次年度でこれまでに得られた知見に基づいた媒染機構を提案したいと考えている。



# クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違

古濱 裕樹  
徳山 孝子

## 1. 緒言

クロムイエロー（黄鉛、C.I. Pigment Yellow 34）はクロム酸鉛（Ⅱ）（ $\text{PbCrO}_4$ ）を主成分とする黄色色素である。アルカリ性で橙色に変色し、クロムオレンジ（C.I. Pigment Orange 21）とよばれる色素となる。クロムイエローは1797年にヴォークラン（Louis-Nicolas Vauquelin）が発見した無機色素で、1818年以降に工業生産が開始され、水や有機溶剤に不溶で、顔料として広く使われてきた。絵画の色材としても多用され、ファン・ゴッホ（Vincent van Gogh）の「ひまわり」の黄色もクロムイエローである。この色素は繊維の染色にも使用された。杉岡らは江戸後期の舶来唐棧布から検出されたことを報告しており<sup>1)</sup>、筆者も日本の明治期の染織品からクロムイエローの可能性が高いと考えられる色素を見出している<sup>2)</sup>。日本で明治から大正にかけて出版された染色文献にもクロムイエローの記載はしばしば見受けられ、当時の染織界ではそれなりに広く知られていた。その後、20世紀のはじめに合成有機顔料（たとえば、ハンザイエロー G、C.I. Pigment Yellow 1）が登場すると、繊維の染色での使用は減少していったと考えられる。

染織文献に記載されているクロムイエローの染色法は2種類に大別することができる。一つは、クロムイエローを顔料として接着剤（バインダー、膠着剤など）とともに染める方法である。いわゆる一般的な顔料染色の手法であり、墨や弁柄、色素レーキなど他の顔料でも同様の染色法が行えるので、汎用性の高い染色法であるといえる。もう一つは、クロム酸鉛の水溶性前駆物質を繊維に吸着させた後に色素生成反応を生じさせて染める方法である。アゾイック染料（ナフトール染料）や酸化染料と同様のプロセスで色が生じるもので、顔料染色とは異なり、鉍物染料とも呼ばれる染色手法である。鉍物染料にはクロムイエローの他にもプルシアンブルー（紺青）やアイアンイエロー（鉄黄）、マンガnbrاونなどが知られている。つまり、クロムイエローは顔料染色と鉍物染料という全く異なる二つの染色法が存在したわけである。色挿しでは顔料染色、浸染では鉍物染料といったことがイメージされやすいが、捺染で鉍物

染料の染色法が採用されていた記録もある<sup>3)</sup>。このような顔料染色と鉍物染料の両方で染められた黄色無機色素として酸化鉄 (C.I. Pigment Yellow 34) やカドミウムイエロー (C.I. Pigment Yellow 35) などもある。明治後期にはクロムイエローが、その毒性を知られながらも色彩の美しさと被覆性、廉価さから広く使われていたことが記されている<sup>4)</sup>が使用実態の変遷についての明確な情報は見当たらない。近代染織における無機色素の使用実態については研究の余地を残している。筆者は近代染織の分析を進め、色素の使用実態の解明を進めている<sup>2)</sup>。

今回は、使用実態の解明を目指す研究からは少し離れ、顔料染色と鉍物染料の色彩の相違に着目することにした。色素が繊維の表面に接着剤とともに付着する顔料染色と、色素が繊維の構造内部に存在する鉍物染料では、同じ色素量が存在していたとしても色の発色、見え方が異なることが考えられる。藍においても、建染めや生葉染めと、藍棒などによる顔料染色では色彩の相違があるだろうが、インディゴは分子間水素結合が強い特殊な色素であるため、染料と顔料の相違が引き起こす汎用的な違いを明らかにするには適していない。一方で、クロムイエローは物理形状の違いによる比較的単純な要素の考察のみでよい可能性が考えられ、同一色素における染料と顔料の見え方の違いに関する知見が得やすいのではないかと考える。顔料染色と鉍物染料の使用実態の変遷を理解するうえでも視覚的特性は重要な情報となる。

視覚的特性を明らかにするために、鉍物染料、顔料染色それぞれの手法で同程度の濃度のクロムイエローを染色した染色物の色彩の相違、可視分光スペクトルの解析、色ムラの程度を実験で求めた。また、マイクロSCOPEで拡大観察し、色素粒子の存在様態を確認した。クロムイエローと比較するために、黄色天然染料のウコンとクチナシでも染色を行った。

## 2. 近代染織に使用されたクロムイエローの例

筆者が千葉大学の谷田貝麻美子教授とともに日本の近代染織品について分析したところ、染織品からクロムイエローやクロムオレンジである可能性が高いと考えられる部分が見出された<sup>5)</sup>。これは蛍光 X 線分析でクロムと鉛が多く検出されたことによるものである。現在、二次微分スペクトル分析も進めており、その結果がリファレンスと一致すればクロムイエローまたはクロムオレンジであると同定できる。現時点でクロムイエローが使われている可能性が高いと考えられるものを図1~5に示す。

図1と図3は異なる染織物であるが、いずれも菊花文様の中心の萼の部分から見出された。図2の蛍光 X 線スペクトルには図1の該当部と、比較のための地の部分の

測定情報を示した。図3に示した試料の蛍光X線スペクトルもこれと同様のものであった。図4と5はマイクروسコープによる織物表面の拡大画像である。図4のクロムオレンジで染めた可能性がある刺繍糸からは粒状物質は確認できず、鉍物染料としての染色が考えられるが、図5のクロムイエローで染めた可能性がある織地の部分からは顔料と思わしき粒子状物質の付着の様子が確認できる。これは、同一染織物中に、顔料染色と鉍物染料としての染色が併用されている可能性があるということである。



図1 明治時代の絹染織物においてクロムイエローの使用が考えられるもの（○で囲んだ部位）

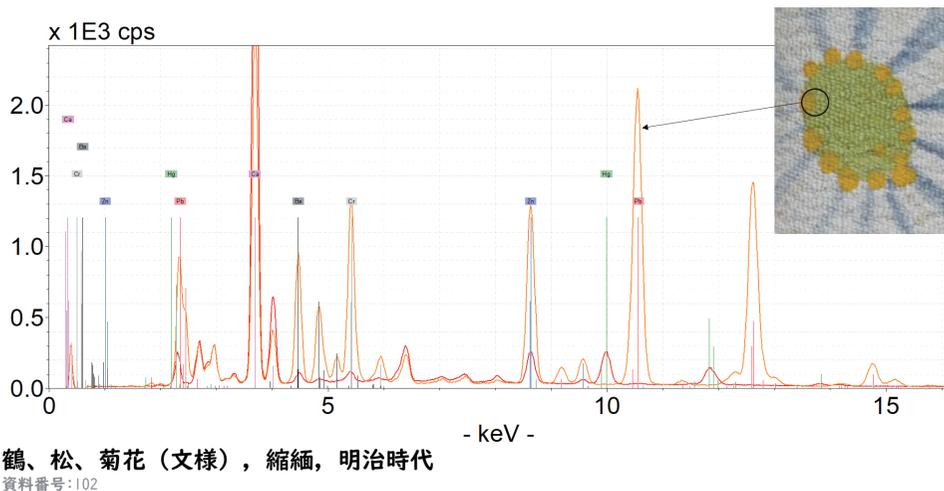


図2 図1の資料における黄色の萼の部位の蛍光X線スペクトル



図3 明治時代の絹染織物においてクロムイエローまたはクロムオレンジの使用が考えられるもの（白花中央）



図4 図3のクロムオレンジで染められた可能性がある刺繍糸のマイクロスコープ画像（可視200倍）



図5 図3のクロムイエローで染められた可能性がある黄色織地のマ  
イクロスコープ画像（可視200倍）

### 3. 方 法

#### 3.1. 試 料

クロムイエローは研究室内で合成した。合成に供した試薬を以下に示す。これらは市販のものを精製せずそのまま用いた。

酢酸鉛  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  試薬一級 (min.99%) 半井化学薬品(株)

二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬特級 (min.99.5%) 和光純薬工業(株)

被染繊維はいずれも平織織物で、次に示す市販のものをいずれも  $14 \times 14\text{cm}$  に裁断して用いた。

「綿 ブロード」(40S) 糊抜・精練済、シルケット加工済 東洋紡(株) 2.2g / 枚

「絹 14 匁緯紡羽二重」(株) 芦城 1.0g / 枚

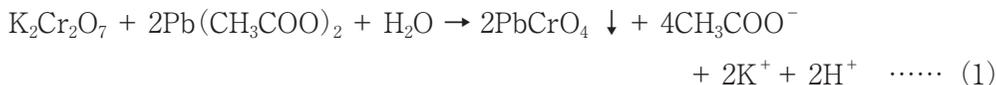
「ナイロン6 タフタ」(株) 色染社 1.5g / 枚

「ジアセテート タフタ」(株) 色染社 1.3g / 枚

#### 3.2. クロムイエロー合成

酢酸鉛と半分量の二クロム酸カリウムを水溶液中で混合し、10 分間攪拌した後、30 分間静置しクロムイエローからなる黄色沈殿を得た。黄色沈殿は吸引ろ過により

回収した。吸引ろ過時に十分な水洗を行った。得られたクロムイエローはシリカゲルデシケーター内で十分に乾燥させた後、乳鉢で粉碎した。この反応は次の式 (1) で示されるものである。



実際の操作においては、酢酸鉛は 2/3mol/L の水溶液、二クロム酸カリウムは 1/3mol/L の水溶液として、両者を混合した。

### 3.3. 染色

#### 3.3.1. クロムイエローの鉍物染料としての染色

鉍物染料としての染色（以下、鉍物染色と記す）は、繊維内部で水不溶性色素を生成させて染めるものである。ここでの染色法は、1878 年に東京府勧業課から刊行された「西洋染色法」<sup>6)</sup>の記述に基づいた。この書物は、欧米の複数の染色文献の情報をもとに斎藤実堯が編纂したものである。

##### ①鉍物染料 1 (DN1)

染色は浸染で、綿、絹、ナイロン 6 を同浴で染めた。浴比は 1 : 30 とした。これら繊維を、酢酸鉛三水合物水溶液 (3% o.w.f.) にて常温で 50 分間、十分に攪拌しながら浸漬した後、絞った。続いて、酢酸鉛が吸着した繊維を二クロム酸カリウム水溶液 (15% o.w.f.) に入れ、常温 10 分間、十分に攪拌しながら浸漬した後、絞った。なお、この段階でクロムイエローが生成し、繊維は黄色く発色する。さらに、黄色に発色した繊維を再び最初に用いた酢酸鉛水溶液に入れ、常温 10 分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で 5 分間のすすぎ洗いを 3 回繰り返し、染色を終えた。

##### ②鉍物染料 2 (DN2)

① DN1 からの変更点として、被染色繊維にジアセテートを追加した。浴比は 1 : 20 とした。布は染色前にあらかじめ 10 分間熱水浸漬した。酢酸鉛水溶液浸漬時の温度を常温、50、80℃の 3 通りで変化させた。二クロム酸カリウム水溶液浸漬においては、繊維の酸化損傷の恐れを考慮し、常温のままとした。

##### ③鉍物染料 3 濃色染法 (DD1)

「西洋染色法」<sup>6)</sup>に記載の濃色に染める方法に基づき、浸染で、綿、絹、ナイロ

ン6、ジアセテートを同浴で染めた。染色前にあらかじめ10分間熱水浸漬した繊維を、酢酸鉛三水和物水溶液（20% o.w.f.）に塩酸（9% o.w.f.）を加えた後、常温、50、80℃の3通りの温度で50分間、十分に攪拌しながら浸漬した後、絞った。続いて、塩化鉛が吸着した繊維を二クロム酸カリウム水溶液（45% o.w.f.）に入れ、常温10分間、十分に攪拌しながら浸漬した後、絞った。その後、繊維は蒸留水で5分間のすすぎ洗いを3回繰り返し、染色を終えた。

ここでの色素生成は次の式（2）に示す反応である。



ここで、二クロム酸カリウムは水溶液中で電離し、クロム酸イオン（黄色、 $\text{CrO}_4^{2-}$ ）と二クロム酸イオン（橙色、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）で平衡を形成し、酸性では二クロム酸イオンが、アルカリ性ではクロム酸イオンが増加する。鉛イオンと主に反応するのはクロム酸イオンである。そのため、本反応は酸性条件下では生じにくい。

#### ④ 鉍物染料4 濃色染法（DD2）

③ DD1の残液（黄色沈殿が僅かに生成）を使用した。③ DD1と比較し、次の条件を変更した。二クロム酸カリウム水溶液も塩化鉛水溶液と同様に、常温、50、80℃の3通りに調温した。また、二クロム酸カリウム水溶液浸漬後、塩化鉛水溶液に繊維を戻し、常温、50、80℃の3通りの温度で10分間、十分に攪拌しながら浸漬した。

### 3.3.2. クロムイエローの顔料としての染色

3.2.で合成したクロムイエローを顔料として用いて、浸染で、綿、絹、ナイロン6を同浴で染めた。浴比は1：30とした。

顔料の浸染には(株)田中直染料店の助剤を用いた。被染繊維に対するPG処理剤による前処理は、PG処理剤10% o.w.f.、浴比1：20で、60℃ 20分間処理し、3回の水洗後、乾燥させた。

#### ① 顔料染色1 10%（P10-1）

10% o.w.f.のクロムイエローを乳鉢に入れ、そこに所定量の浸染用分散剤PGの5mL/L水溶液を入れ、十分に分散させ黄色の懸濁液とした。そこに繊維を入れ、常温で30分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で30秒間のすすぎ洗いを2回繰り返し、染色を終えた。

## ②顔料染色 2 10% (P10-2)

① P10-1 の染色残液の水分を自然乾燥させて除いた後、所定量の浸染用分散剤 PG の 5mL/L 水溶液を入れ、十分に分散させ黄色の懸濁液とした。その後の染色法は濃色と同じである。つまり、① P10-1 の段落ちに相当する。

## ③顔料染色 3 30% (P30-1)

30% o.w.f. のクロムイエローを乳鉢に入れ、十分に分散させ黄色の懸濁液とした。そこに、あらかじめ 10 分間熱水浸漬した繊維を入れ、常温で 30 分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で 30 秒間のすすぎ洗いを 2 回繰り返し、染色を終えた。つまり、① P10-1 を 3 倍濃くしたものである。

## ④顔料染色 4 30% (P30-2)

③ P30-1 の染色残液を使い、浸染用分散剤 PG を 5ml/L 加えて同様の染色を行った。つまり、③ P30-1 の段落ちに相当する。

## ⑤顔料染色 5 30% (P30-3)

④ P30-2 の染色残液を使い、浸染用分散剤 PG を 5ml/L 加えて同様の染色を行った。つまり、④ P30-2 の段落ちに相当する。

### 3.3.3. ウコンの染色

天然染料のウコンの染色では、ウコンからクルクミンを精製抽出した色素を使用し、浸染で綿、絹、ナイロン 6 を同浴で染めた。浴比は 1 : 30 とした。

使用した色素はダイワ化成(株)のクルクミン GS で、組成はウコン色素 5% w/w、グリセリン 50% w/w、エタノール 45% w/w の液状品である。4 種類の濃度の染色を行った。染料量を、5.0、2.0、0.5、0.2% o.w.f. とし、80℃で 20 分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で 30 秒間のすすぎ洗いを 2 回繰り返し、染色を終えた。

### 3.3.4. クチナシの染色

天然染料のクチナシの染色では、クチナシからクロシンを精製抽出した色素を使用し、浸染で綿、絹、ナイロン 6 を同浴で染めた。浴比は 1 : 30 とした。

使用した色素はダイワ化成(株)のクロシン P-1900 で、組成はクチナシ黄色色素 45% w/w、デキストリン 55% w/w の粉末品である。3 種類の濃度の染色を行った。染料量を、5.0、2.0、0.5% o.w.f. とし、80℃で 20 分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で 30 秒間のすすぎ洗いを 2 回繰り返し、染色を終えた。

### 3.4. 色彩計測

染色布はコニカミノルタ(株)の分光測色計 CM-2600d を用いて色彩を計測し、CIELAB および分光反射率 (370~740nm、10nm 間隔の値) を得た。計測では、測色径 7mm、10° 視野で、複数回の計測を行って異常値を除いた 4 つの値の平均値を採用した。いずれも正反射光を含む (SCI) ものを使用し、CIELAB は D<sub>65</sub> 光源の値を使用した。

また、色ムラを客観的に示すため、同一布で測定箇所を変えて複数回の計測を行い、値のばらつきである標準偏差を求めた。ここでの計測は、測色径φ3mm とした。布の同一面において目視で明らかなムラやシワがない部分を重複せぬよう位置を変えながら 30 回計測した。

## 4. 結 果

### 4.1. 染色結果

図 6 にクロムイエローの a\*b\* 色度図 (D<sub>65</sub>)、図 7 には染色布の近似色を示した。また、図 8 にクロムイエロー染色布の各繊維における反射スペクトルについて、特徴的な結果が得られたものを抽出して示した。さらに、鉍物染料の染色において、染色温度と K/S 値 (400nm) の関係を表 1 に示した。

表 1 鉍物染色の染色温度の影響 (400nm の K/S)

綿	DN2	DD1	DD2	絹	DN2	DD1	DD2
25°C	2.55	2.07	1.42	25°C	13.04	3.72	2.93
50°C	2.67	1.23	0.80	50°C	13.24	3.19	0.86
80°C	3.04	2.82	0.86	80°C	13.45	7.60	1.14
ナイロン	DN2	DD1	DD2	アセテート	DN2	DD1	DD2
25°C	1.04	2.15	2.25	25°C	1.12	0.95	0.68
50°C	1.83	2.65	0.20	50°C	1.22	0.69	0.27
80°C	2.48	6.50	0.13	80°C	1.79	1.21	0.08

### 4.2. 可視反射スペクトルの解析

可視反射スペクトルの二次微分スペクトルを取得すると、色素の同定のための有用な情報が得られる<sup>2)</sup>。4.1. で示した反射スペクトルの二次微分スペクトルについて、特徴的なものを図 9 に示した。

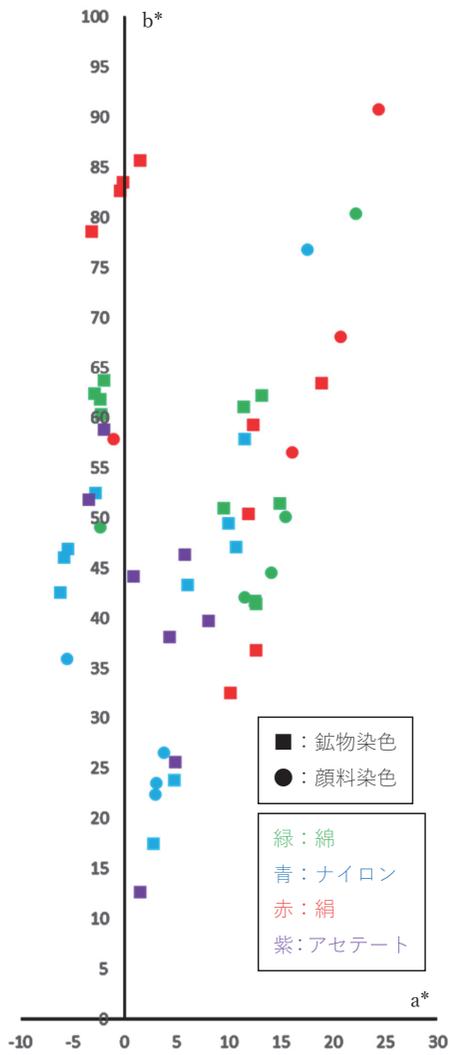


図6 クロムイエロー染色布の $a^*b^*$  ( $D_{65}$ )

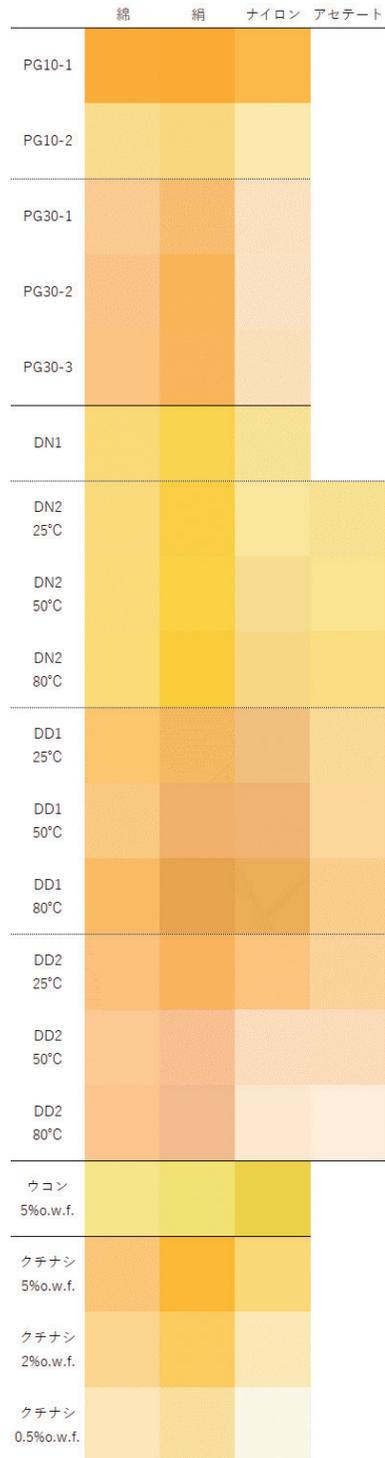
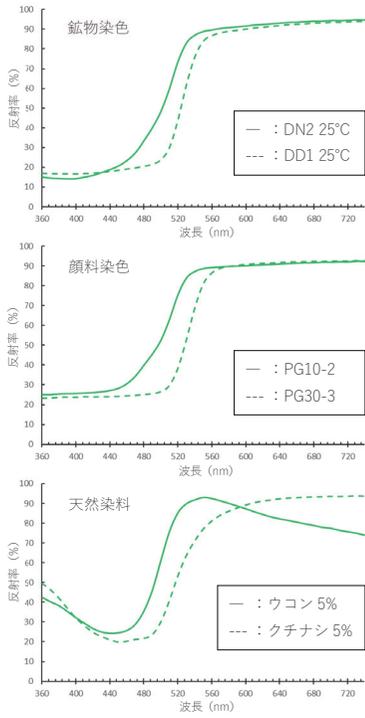
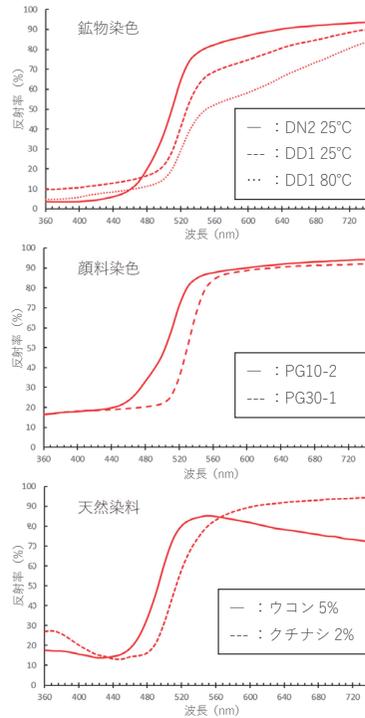


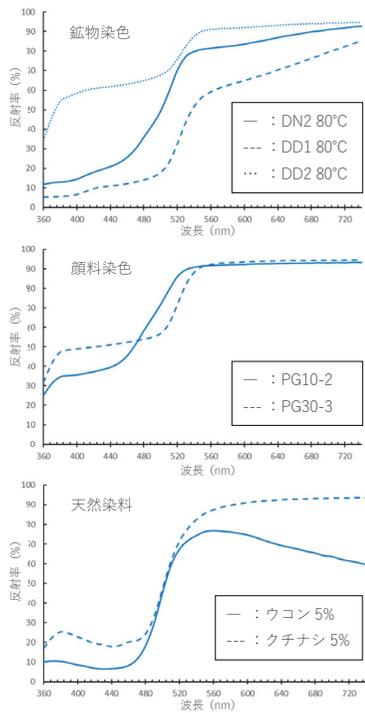
図7 クロムイエロー染色布の近似色



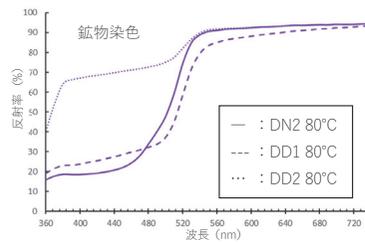
① 綿



② 絹



③ ナイロン6



④ ジアセテート

図8 クロムイエローおよび天然染料染色布の反射スペクトル

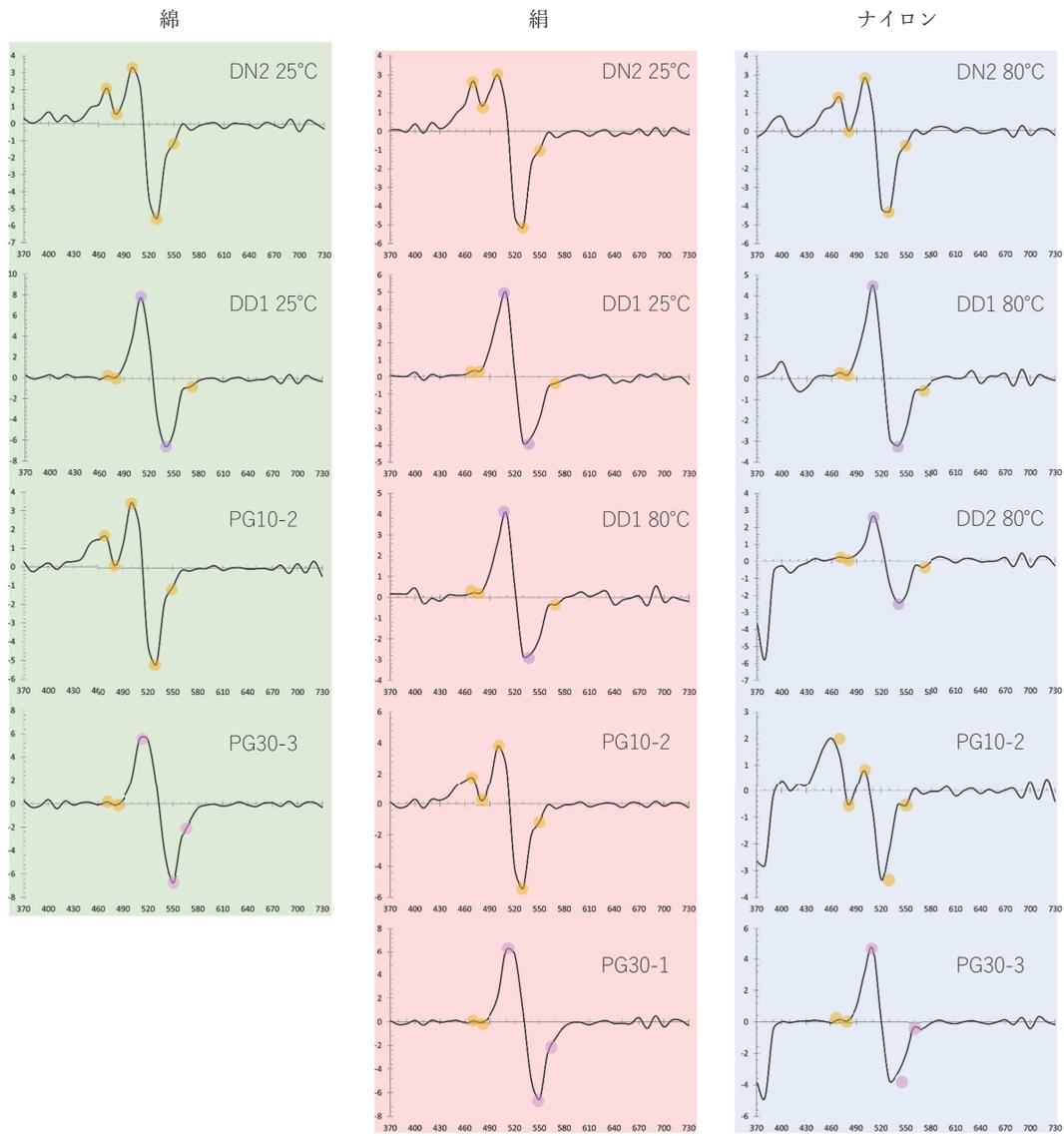


図9 クロムイエロー染色布の二次微分スペクトル

### 4.3. クロムイエローと色彩が類似する天然染料

鉍物染色（DN1）と顔料染色（PG30-1）の染色結果をもとに、クロムイエロー染色布との比較を行うための天然染料染色布を選定した。天然染料色彩データベースの収録された色彩との色差（ $\Delta E$ ）を算出して、最近接色を抽出した<sup>8)</sup>。最近接色の $\Delta E_{00}$ を求め、 $\Delta E$ とともに表2に示した。

その結果クロムイエローと色彩に近いことが見いだされたウコン、クチナシ、キハダ、エンジュについて、それぞれの $a^*b^*$ 色度図を図10に示した。

表2 クロムイエロー染色布と最近接色の天然染料染色物

	色彩値			最近接色の色差		最近接色					
	L*	a*	b*	$\Delta E$	$\Delta E_{00}$	L*	a*	b*	ID	繊維	染料
鉍物染色-綿	89.56	-2.98	62.43	3.873	2.029	89.87	-6.27	64.45	ND009761	綿	ウコン
鉍物染色-PA	91.59	-5.89	46.14	3.231	2.017	88.48	-5.21	46.69	ND011032	絹	紅花(黄)
鉍物染色-絹	87.99	-3.25	78.61	3.309	0.965	89.03	-3.17	75.47	ND009759	綿	ウコン
顔料濃色-綿	78.65	22.18	80.35	9.542	5.811	73.11	15.77	84.74	ND001235	絹	エンジュ
顔料濃色-PA	83.46	17.54	76.83	7.042	3.513	80.22	12.5	73.13	ND009561	絹	クチナシ
顔料濃色-絹	78.71	24.3	90.91	6.824	4.296	73.14	25.86	87.29	ND004977	絹	コブナグサ
顔料淡色-綿	91.35	-2.43	49.09	4.661	2.788	88.48	-5.21	46.69	ND011032	絹	紅花(黄)
顔料淡色-PA	94.11	-5.61	35.95	4.693	2.459	90.98	-6.18	32.5	ND003563	絹	キハダ
顔料淡色-絹	90.15	-1.1	58.04	4.918	1.750	88.41	-1.62	53.47	ND004135	絹	クチナシ

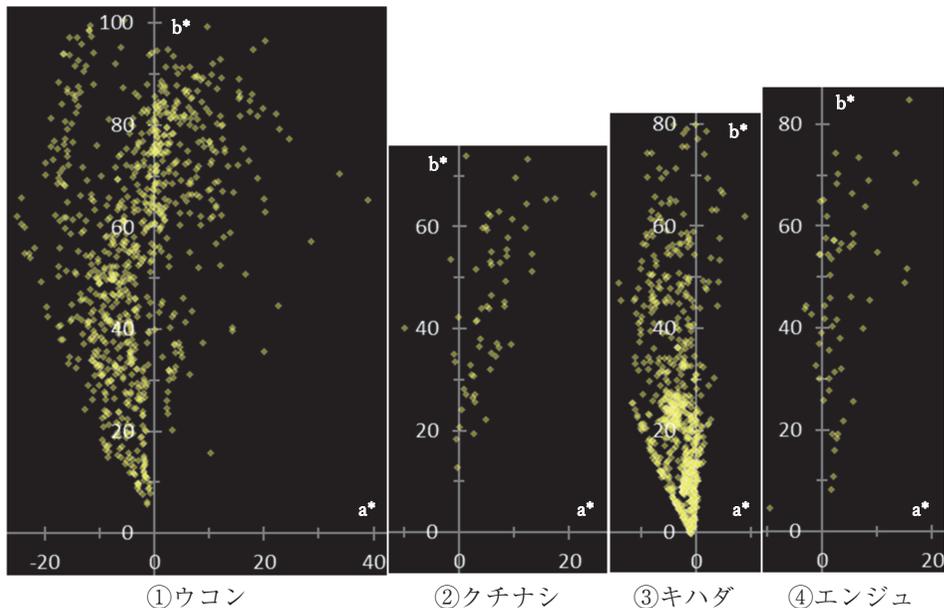


図10 ウコン、クチナシ、キハダ、エンジュ、それぞれの染色布の $a^*b^*$ 色度図

#### 4.4. クロムイエローとウコンの染色布の色ムラ

色ムラを客観的に示すため、鉍物染色と顔料染色と天然染料染色（ウコン、クチナシ）について、綿、絹、ナイロンの各繊維を染めた染色布1枚ずつについて、分光測色計での計測を30回繰り返した。測定した資料のL\*a\*b\*値および分光反射率（360～740nmの10nmごとの値の平均値）について30回計測の平均値と標準偏差を表3に示した。

#### 4.5. 拡大観察

マイクروسコープによる拡大画像について、特徴的なものを抜粋し図11に示した。

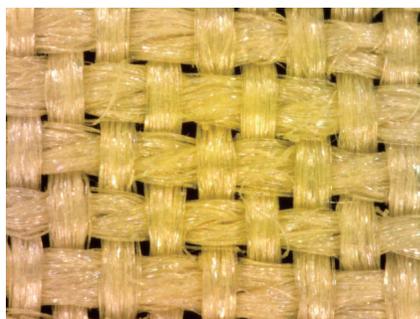
表3 30回計測試料のL\*a\*b\*値および反射率の平均値と標準偏差（標準偏差が1を超えた値に背景色を付け、大きな値ほど濃色で示した。）

		L*	a*	b*	反射率	
綿	PG10-1	平均	78.94	21.10	77.57	49.25
		標準偏差	0.54	0.44	1.07	0.66
	PG30-3	平均	85.02	15.65	51.16	59.41
		標準偏差	0.67	1.10	3.45	1.43
	DD2 25°C	平均	84.07	15.96	56.44	57.15
		標準偏差	1.37	2.14	8.91	3.01
	ウコン5%	平均	91.95	-8.27	52.02	64.96
		標準偏差	0.13	0.23	0.98	0.46
	クチナシ5%	平均	86.05	10.36	53.67	63.28
		標準偏差	0.19	0.26	0.54	0.36
絹	PG10-1	平均	78.35	22.93	85.19	48.28
		標準偏差	0.30	0.41	0.58	0.36
	DN2 80°C	平均	86.35	0.89	84.52	55.10
		標準偏差	0.30	0.69	1.41	0.49
	クチナシ5%	平均	81.83	15.45	84.62	53.54
		標準偏差	0.77	1.19	1.71	0.91
ナイロン	PG30-2	平均	92.73	3.14	23.38	75.24
		標準偏差	0.50	0.60	2.57	1.57
	DD2 50°C	平均	91.56	5.14	24.63	73.16
		標準偏差	1.17	1.59	4.74	3.01
	クチナシ2%	平均	94.25	-3.63	28.37	76.81
		標準偏差	0.24	0.07	1.28	0.78

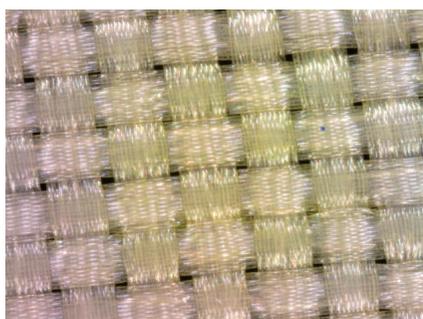
① 鉍物染色 綿 (DN2 25℃)



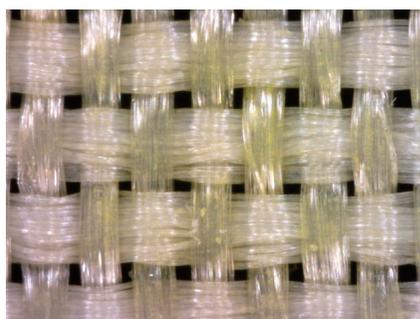
絹 (DN2 25℃)



ナイロン6 (DN2 25℃)



ジアセテート (DN2 25℃)



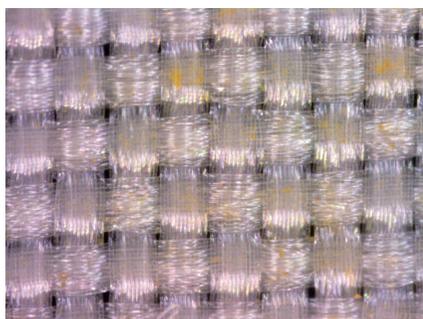
② 顔料染色 綿 (PG30-1)



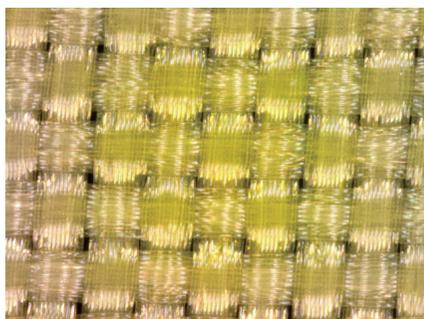
絹 (PG30-1)



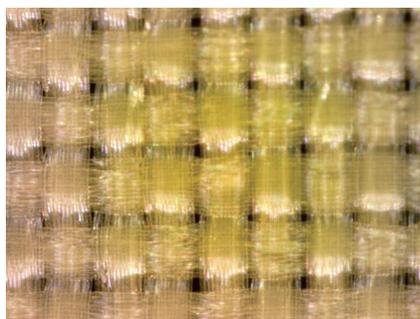
ナイロン6 (PG30-1)



③クチナシ 綿 (5.0% o.w.f.)



絹 (5.0% o.w.f.)



ナイロン6 (5.0% o.w.f.)

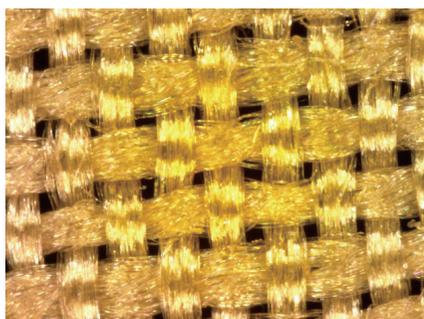


図 11 染色布表面の拡大画像 (200 倍)

## 5. 考 察

### 5.1. 顔料染色と鉍物染色の染色性の違い

クロムイエローは鉍物染料としての染色（以下、鉍物染色）と、顔料としての染色（以下、顔料染色）のいずれでも染色が可能であった。図6に示した彩度による評価では、4種の繊維（綿、絹、ナイロン6、ジアセテート）のうち、絹が最もよく染まり、次いで綿であり、対してナイロン6とアセテートは染まりが悪かった。絹と綿は親水性の繊維であり、色素前駆物質としての鉛イオンやクロムイオンの繊維高分子非結晶領域内への浸透が生じやすかったためであると考ええる。また、絹はイオン性高分子であり、それら金属カチオンがイオン吸収されたことが濃く染まった理由であると考ええる。ナイロン6はイオン性高分子であるが、結晶化度が高く、ガラス転移温度を上回る条件が必要であると考えられる。ジアセテートはイオン性が乏しく、疎水性高分子であるため、浸透と吸着のいずれにおいても不利な繊維である。以上のことより、鉍物染色、顔料染色のいずれにおいても染色溶媒として用いた水系で膨潤しやすい親水性繊維が有利であるといえる。

全体的に、顔料染色は鉍物染色よりも高彩度のものが得られた。綿に対しては、顔料染色で染まった色相は色相角度  $h: 70^\circ$  付近の黄みの橙に限られていたが、鉍物染色では黄みの橙色以外にわずかに緑みを帯びた黄色も得られた。絹に対しては、綿と近い結果であるが、綿よりもさらに高彩度の緑みを帯びた黄色が鉍物染色で得られていた。すなわち、鉍物染色では橙系統を、顔料染色では黄色系統の色が得られやすいことが示された。

顔料染色ではナイロン6においても良い染色結果が得られた。また、その色相は絹に準じたものであった。ジアセテートは鉍物染色のみの結果であるが、ナイロンよりも染まりがよくなく、鈍く、淡い色であった。

顔料染色と鉍物染色の色みに違いが生じた理由として、顔料染色ではクロムイエローの色素粒子径が大きいことが原因の一つとして考えられるが、今回は粒子径による色や染色性の違いを定量的に明らかにすることはできなかった。今後の検討課題といえる。

## 5.2. 鉍物染色の染色方法による影響

鉍物染色の染色は、合成染料の黎明期にあたる明治から大正期において手工業的方法で行われてきた。当時の文献にも方法が記載されているが、記載された方法には曖昧な部分が見受けられるため、検証を行いながら実験を行った。

「西洋染色法」<sup>6)</sup>においてDNは淡黄色、DDは黄色を染める方法として記されている。つまり、DDはDNよりも濃い黄色を染める方法だと解釈できるが、実際の染色結果は必ずしも一致しなかった。DDについて、文献には「桶に酢酸鉛200匁を投じてしばらく混ぜ、その中に塩酸1合8勺7抄5撮を混ぜ合わせ木綿1貫匁を入れ浸し…」(原文を現代表記に変更)とあり、これは現代の単位では酢酸鉛が約750gに塩酸を約338mL加えるということになる。同書には塩酸の濃度について言及されていないが、以下の根拠から濃塩酸であると判断した。

酢酸鉛は塩酸と式(3)の通り反応し、酢酸酸性塩化鉛(II)を生成する。



この反応によれば、酢酸鉛750g(2mol)に対し、濃塩酸338mL(4mol)を加えれば良い。つまり、同書に記載の分量と合致するわけである。ただし、塩化鉛(II)は難溶性である。さらに塩酸を加えれば式(4)の通り反応し、テトラクロリド鉛(II)イオンとなって溶解する。



しかし、塩酸酸性では先述の通り、クロム酸イオンが減少するため、クロムイエローの生成が阻害される。つまり、この方法では染色中に難溶性の塩化鉛(Ⅱ)が析出する可能性があり、今回の実際の染色においても無色の針状結晶が確認された。染色法としていささか疑問の残る手法であるといえる。

さて、DNとDDの文献記載通りの手法による比較では、綿はDDの方が濃く染まった。酢酸鉛の使用量(o.w.f.)はDN:DDで3:20であるため、DDの方が濃くなることは当然のことともいえるが、DNの手法で酢酸鉛量を増やした場合にも濃く染まるのではないだろうか。少なくとも式(3)の段階でも酢酸酸性であるため、クロムイエローを生成するためのクロム酸イオンも減少していることが考えられる。文献の淡黄色と黄色は単純な色の濃淡のことではなく、赤みや青みなどの色相の差異を言及しているのであろうか。実際のところ色相はDNが青みの黄色だったのに対し、DDの方が赤みを帯びた黄色だった。なお、綿はDDが濃く染まったが、絹はほぼ同じ濃さであり、ナイロンはDNの方が濃く染まった。ただし、同書には「綿を染める方法」として書かれているため、記述内容に矛盾はない。

文献では常温の染色法が記されていたが、高温ではより多くの色素生成が期待されたことからDN2とDDにおいて3通りの温度条件(25、50、80℃)で染めた(表1)。酢酸鉛水溶液浸漬時の温度を変えたDN2において、綿、ナイロン、アセテートは高温ほど濃色になった。特にナイロン、アセテートは温度による違いが大きかった。一方で、絹は低温でも大きなK/S値を示し、温度による違いはなかった。染色結果の差異は金属イオン吸着量に依拠すると考えられるが、高濃度の酢酸鉛水溶液を用いたため絹は低温でも飽和吸着に近い状態であり温度による影響が現れなかったと考える。DD1も酢酸酸性塩化鉛吸着時の温度を変えたものである。綿と絹は50℃において最もK/S値が低くなり、DN2とは異なり金属イオンの吸着は高温ほど促進されるわけではなかった。強酸性条件が鉛イオンやクロムイオンの吸着を阻害した可能性が考えられる。DD2は塩化鉛の吸着時に加えて、二クロム酸カリウムの処理時にも温度を変えたものである。また、文献記載の方法から逸脱し、DNと同様に二クロム酸カリウムの処理の後に塩化鉛水溶液に戻してから染色を終えたものである。DD2は高温ではK/S値が著しく低くなり、ナイロンやアセテートでは特に顕著であったが、下式(5)に示す反応によって二クロム酸カリウム処理時に生成したクロムイエローが酢酸酸性塩化鉛水溶液に溶出した可能性が考えられる。



### 5.3. 可視反射スペクトルと二次微分スペクトル

可視反射スペクトルの二次微分スペクトルを取得すると、色素の同定のための有用な情報が得られる<sup>2)</sup>。4.1. で示した反射スペクトルの二次微分スペクトルについて、特徴的なものを図9に示した。クロムイエローの染色布の二次微分スペクトルは、460～560nmに高強度のピークが現れていた。図9には460～560nmのピークに色円のハイライトを示した。ピークの出現様態として3つのパターンが見出された。黄色のハイライトのみで示されるものはDNとPG10である。黄色とは異なる波長で薄赤色のハイライトで示されるものはPG30である。黄色とも薄赤色とも異なる紫色のハイライトで示されるものはDD1とDD2である。黄色は490nm以下のピークの強度も大きかった。500～510nm付近の山ピーク、530～550nm付近の谷ピークによって薄赤色と紫色は区別された。この違いはクロムイエローの粒子の会合状態による差異ではないかと考えているが、そのように結論づけるための材料は乏しく、さらなる検討を要する。

なお、ウコンの二次微分スペクトルは470、490nmに強い山ピーク、510～520nm付近に強い谷ピークを持ち、クロムイエローとは大きく異なる。クチナシはクロムイエローと近い波形であり、530nmの強い谷ピークでは区別不可能であるが、クチナシは490nmに強い山ピークを持つこと、480nmの谷ピークがないこと、450nmに山ピークを持つことから区別が可能であった。

### 5.4. 色むらと表面感

染色布の同一面で30回の分光測色を繰り返した計測値の標準偏差の結果(表3)から、鉍物染色は顔料染色に比べてムラが多い可能性が示された。顔料染色は粒子の物理付着であるのに対し、鉍物染色は高分子非結晶領域内部への水溶性金属イオンの拡散吸着によるものであるため、顔料染色にムラが多く出るのではないかと予想していたが、逆の結果であった。ウコンやクチナシの染色はムラが少なかったため、鉍物染料に特有の現象である可能性がある。そして、綿やナイロンは絹と比較し、ムラが多かった。繊維表面に存在する鉛イオンはクロムイオンと遭遇することで瞬時にクロムイエローを生成する。絹は鉛イオンとの吸着が期待されるが、綿やナイロンはあまり期待されない。鉛イオンとクロムイオンが遭遇すれば色素生成反応が瞬時に進行す

るが、綿やナイロンに付着した鉛イオンは容易に移動、脱落するため、局所的な発色が生じたことがムラの発生につながったのではないかと考える。

拡大観察では、鉍物染色において色素粒子が織糸の交わる部分に付着していることが確認できた。綿、絹、ナイロン6の表面に付着した粒子は少量であったが、ジアセテートは表面に多くの粒子が存在した。ジアセテートは鉛イオンなど色素前駆物質の繊維高分子内の吸収が十分でなかったことが考えられる。一方で、顔料染色では繊維の種類を問わず、繊維表面に多量の粒子が付着していることが確認できた。すなわち綿や絹において、鉍物染色と顔料染色ではミクロな表面の色素の存在状態が大きく異なっていた。なお、クチナシの染色では粒子が一切確認されず、反応染料等一般的な染料での染色と同じ表面状態であった。

さて、視覚の印象評価ではミクロな表面の粒子の付着状態の違いよりも、マクロな色ムラの方がより強い影響を与えるのであろうか。また、表面の粒子の付着は触覚にも影響を与える可能性が考えられる。これについては別途の報告を行っている<sup>8)</sup>。

## 6. 結 言

近代の染色にも使われた無機色素のクロムイエローの染色から、染料と顔料の色彩の相違を明らかにしようとする研究である。その解明により、近代の染色においてクロムイエローが染色工程上の制約以外の見え方の観点から鉍物染料として、あるいは顔料として、それぞれ恣意的に使い分けられた可能性について言及することができる。また、同一色素において染料と顔料の染着のされ方の違いが色彩や見え、あるいは人の感じ方に影響を及ぼす可能性を見出すことができる。

鉍物染色と顔料染色のいずれの方法でもクロムイエローを染めることができた。その色みには相違がみられたため、希望する色に応じて染色方法を変えていた可能性がある。また、鉍物染色と顔料染色ではムラの多さ、表面の色素の存在様態にも明確な違いがみられた。特に鉍物染色の綿やナイロンはムラが多かった。顔料染色では拡大画像により粒子が不均一に多量に付着していることが確認できたが、巨視的なムラは少なかった。綿に対しては顔料染色の方が実用性の高い手法であるといえる。一方で絹は鉍物染色と顔料染色のいずれでも良好な染色結果が得られた。

クロムイエローで実際に染められた近代の染織品の実態の調査を進めることで、これらのことは確証が得られるものと考えている。

## 参考文献

- 1) 杉岡奈穂子、北田正弘：江戸時代後期に輸入された唐棧布に使用された黄色の金属化合物染料、日本金属学会誌、72 (11)、pp. 863-867 (2008)
- 2) 古濱裕樹、谷田貝麻美子：日本の近代染織品に使われた無機色素の調査と鉄系色素の同定、日本家政学会誌、76 (1)、pp. 1-10 (2025)
- 3) 長津勝治：「實用 捺染法」博文館 (1908)
- 4) 池田元太郎：「色素レーキ」青木嵩山堂 (1909)
- 5) 古濱裕樹、谷田貝麻美子：近代の着物地に使われた無機顔料の分析、日本家政学会第47回大会 (2022)
- 6) 斎藤実堯：「西洋染色法」、pp. 上 30-上 31、東京府勸業課 (1878)
- 7) 古濱裕樹：武庫川女子大学附属総合ミュージアム所蔵着物試料の色彩分析 第1報 — 天然染料で染まる色および現代衣料用テキスタイルとの比較から見出した色彩的特徴 —、武庫川女子大学附属総合ミュージアム 紀要・年報 第1号、pp. 17-27 (2021)
- 8) 徳山孝子、古濱裕樹：「クロムイエローにおける染料と顔料の違いによる心理効果」、論文集「葆光」、36、印刷中 (2025)



# クロムイエローにおける染料と顔料の違いによる心理効果

徳山孝子  
古濱裕樹

## 1. 目 的

今までの研究では、茜や藍の天然染料で染めた織物をどのような赤色や紺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研究した<sup>1-6)</sup>。顔料では、ベンガラ染めを用いて、どのような織物を赤色と認識しているのかを判断した<sup>7)</sup>。次に、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<sup>8)</sup>。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、赤色顔料が浸透し、少量の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。そこで、顔料と染料の違いによって織物の風合いが変わるのでないかと考えた。

織物に対する風合いは、主に織物を手触りすることにより得られる感覚である。しかしながら、実際の風合いは、織物を見ることによっても得られる。ある織物に対する風合いは、織物を見ること、手触りすること、見て手触りすることなど様々あり、織物から得る情報によって微妙に風合いが変化する。この感覚の変化は、顔料や染料の浸透の差違が風合いの趣を変化させるのではないかと考えた。古濱裕樹、徳山孝子著「クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違」では、絹は鉈物染色と顔料染色において色みが異なることを明らかにしている<sup>9)</sup>。

本研究では、クロムイエローの顔料染色、鉈物染料、天然染料（クチナシ）の違いによって風合いがどのように異なるのか、感覚器官からの情報を変えて検討するとともに感情効果を正規化順位法を用いて明らかにすることを目的とした。

## 2. 方 法

### 2.1. 提示刺激

3種類の試料は、次の染料で染めた。尚、各3種類の試料は、古濱が染色したものである。

- A 試料：クロムイエロー、顔料染め  
B 試料：クロムイエロー、鉍物染料染め  
C 試料：クチナシ 2% o.w.f.



A 試料

B 試料

C 試料

クロムイエローは研究室内で合成した。合成に供した試薬を以下に示す。これらは市販のものを精製せずそのまま用いた。

酢酸鉛  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  試薬一級 (min.99%) 半井化学薬品(株)

二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  試薬特級 (min.99.5%) 和光純薬工業(株)

被染繊維は、次に示す市販のものを  $14 \times 14\text{cm}$  に裁断して用いた。

「絹 14 匁緯紡羽二重」(株)芦城 約 1.0g/枚

## 2.2. クロムイエロー合成

酢酸鉛と半分量の二クロム酸カリウムを水溶液中で混合し、10 分間攪拌した後、30 分静置しクロムイエローからなる黄色沈殿を得た。黄色沈殿は吸引ろ過により回収した。吸引ろ過時に十分な水洗を行った。得られたクロムイエローはシリカゲルデシケーター内で十分に乾燥させた後、乳鉢で粉碎した。

実際の操作においては、酢酸鉛は  $2/3\text{mol/L}$  の水溶液、二クロム酸カリウムは  $1/3\text{mol/L}$  の水溶液として、両者を混合した。

## 2.3. 染色

### 2.3.1. クロムイエローの顔料としての染色

2.2. で合成したクロムイエローを顔料として用いて染めるものである。浸染で、綿、絹、ナイロン 6 を同浴で染めた。浴比は  $1 : 30$  とした。ここでの試料は、絹のみとした。

顔料の浸染には(株)田中直染料店の助剤を用いた。被染繊維に対する PG 処理剤による前処理は、PG 処理剤 10% o.w.f.、浴比 1 : 20 で、60℃ 20 分間処理し、3 回の水洗後、乾燥させた。

① 顔料染色 3 30% (P30-1)

30% o.w.f. のクロムイエローを乳鉢に入れ、十分に分散させ黄色の懸濁液とした。そこに、あらかじめ 10 分間熱水浸漬した繊維を入れ、常温で 30 分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で 30 秒間のすすぎ洗いを 2 回繰り返し、染色を終えた。

② 顔料染色 4 30% (P30-2)

① P30-1 の染色残液を使い、浸染用分散剤 PG を 5ml / L 加えて同様の染色を行った。

③ 顔料染色 5 30% (P30-3)

② P30-2 の染色残液を使い、浸染用分散剤 PG を 5ml / L 加えて同様の染色を行った。

### 2.3.2. クロムイエローの鉱物染料としての染色

鉱物染料としての染色は、繊維内部で水不溶性色素を生成させて染めるものである。ここでの染色法は、1878 年に東京府勸業課から刊行された「西洋染色法」<sup>10)</sup>に基づいた。この書物は、欧米の複数の染色文献の情報をもとに斎藤実堯がまとめたものである。

染色（濃色染法 [DDI]）は、浸染で絹を染めた。染色前にあらかじめ 10 分間熱水浸漬した繊維を、酢酸鉛三水和物水溶液（20% o.w.f.）に塩酸（9% o.w.f.）を加えた後、常温で 50 分間、十分に攪拌しながら浸漬した後、絞った。続いて、塩化鉛が吸着した繊維を二クロム酸カリウム水溶液（45% o.w.f.）に入れ、常温 10 分間、十分に攪拌しながら浸漬した後、絞った。その後、繊維は蒸留水で 5 分間のすすぎ洗いを 3 回繰り返し、染色を終えた。

### 2.3.3. クチナシの染色

天然染料のクチナシの染色では、クチナシからクロシンを精製抽出した色素を使用し、浸染で絹を染めた。浴比は 1 : 30 とした。

使用した色素はダイワ化成(株)のクロシン P-1900 で、組成はクチナシ黄色色素 45%

w/w、デキストリン 55% w/w の粉末品である。3種類の濃度の染色を行った。染料量を、2.0% o.w.f とし、80℃で20分間、十分に攪拌しながら浸漬した。その後、繊維は蒸留水で30秒間のすすぎ洗いを2回繰り返し、染色を終えた。

## 2.4. 色彩計測

染色布はコニカミノルタ(株)の分光測色計 CM-2600d を用いて色彩を計測し、CIELAB および分光反射率 (370~740nm、10nm 間隔の値) を得た。計測では、測色径 7mm、10° 視野で、複数回の計測を行って異常値を除いた4つの値の平均値を採用した。いずれも正反射光を含む (SCI) ものを使用し、CIELAB は D65 光源の値を使用した。

表1 L\*a\*b\*値

データ名	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*
A試料	81.90	18.61	65.86	68.44
B試料	80.13	10.27	60.75	61.61
C試料	86.86	6.33	69.51	69.80

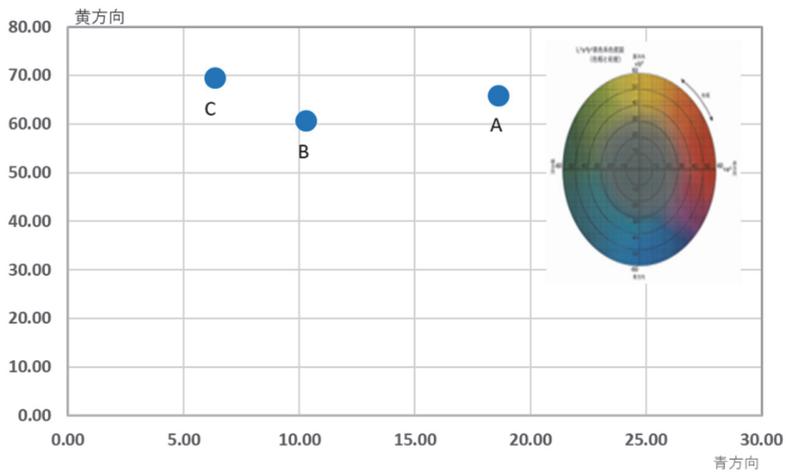


図1 色度図

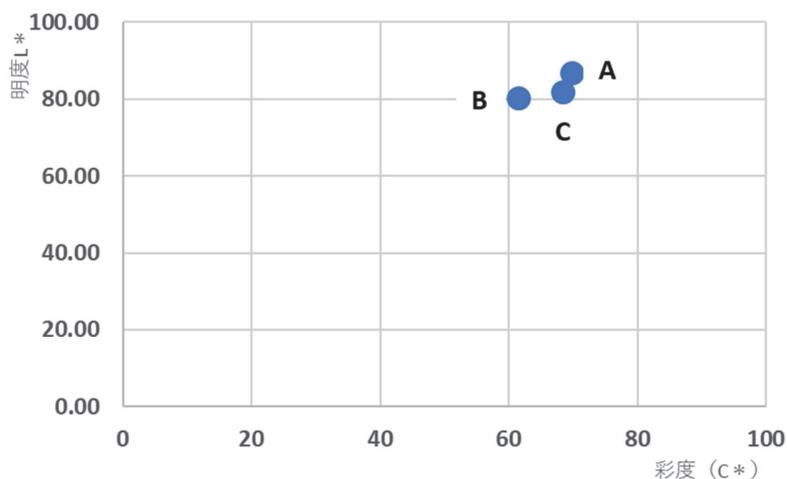


図2 色調図

## 2.5. 実験方法

風合い調査は、次の3種類の方法による a) F 判定、b) L 判定、c) F&L 判定である。判定方法は、3種類の試料を用いて風合い調査である。評定用語は、川端季雄<sup>11)</sup>が使用している用語を10対、用いた。10対の評定用語は、意味においてお互いに真逆の関係である。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。解析方法は、平均と標準偏差である。判定者は、女子大生13名とした。場所は、神戸松蔭女子学院大学内で行った。

## 2.6. 調査方法

調査方法は、a) F 判定、b) L 判定、c) F&L 判定の3方法である。以下は、各判定の調査方法を説明する。

F判定は、織物を手で触ることによって知覚する情報のみによる単感覚を判定する。

L判定は、視覚的に得られる織物からの情報のみによる単感覚を判定する。

F&L判定は、日常において織物を評価する方法であり、視覚的に得られる情報と手で触ることによって得られる複合感覚を判定する。

各3判定方法は、10対の風合い判定用語を用い、やや、どちらでもないの5段階で評価した。各試料は、F判定、L判定、L&F判定の順とした。

尚、F：Feeling、L：Lookingを示す。

## 2.7. 調査手順

調査は、女子大生 13 名の判定者に対し、テーブルから 10cm ほど体を離れた位置に着席させ判定を行った。判定は、次の順で行った。

### a) F 判定の手順

- ①判定者は、目隠しをした。
- ②判定者は、試料を手に触れさせる。
- ③判定者に「評定用語の重い、軽い、やや、どちらでもない、のどれですか」と質問した。
- ④判定者の答えを調査用紙に明記した。

### b) L 判定の手順

- ①判定者は開眼する。
- ②判定者に試料を見てもらう。この試料は触らない。
- ③判定者に「評定用語の重い、軽い、やや、どちらでもない、のどれですか」と質問した。
- ④判定者の答えを調査用紙に明記した。

### c) F&L 判定の手順

- ①判定者は、開眼する。
- ②判定者に試料を見てもらいながら、試料を触ってもらう。
- ③判定者に「評定用語の重い、軽い、やや、どちらでもない、のどれですか」と質問した。
- ④判定者の答えを調査用紙に明記した。

## 3. 結果および考察

判定者の 3 試料に対する調査を F 判定、L 判定、F&L 判定それぞれ 10 対の評価用語の平均と標準偏差から算出した（表 2、表 3、表 4）。標準偏差は、ばらつきの小さい 1.00 以下の値をブルー色で示した。

F 判定では、判定にばらつきがあるかどうかを標準偏差で判断した（表 2）。その結果、A 試料、B 試料、C 試料すべての評価用語において標準偏差 1.00 以上であった。F 判定では、A 試料、B 試料、C 試料すべてにおいて、ばらつきが大きいことがわかった。

L 判定では、判定にばらつきがあるかどうかを標準偏差で判断した（表 3）。その結果、A 試料、B 試料すべての評価用語において標準偏差 1.00 以上であった。C 試

料は、鮮やか－鈍い 0.87、明るい－暗い 0.85、滑らかである－滑らかでない 0.66 であった。L 判定では、A 試料、B 試料すべてにおいて、ばらつきが大きいことがわかった。C 試料においては、鮮やか－鈍い、明るい－暗い、滑らかである－滑らかでない判定にばらつきが小さいことがわかった。

F&L 判定では、判定にばらつきがあるかどうかを標準偏差で判断した（表 4）。その結果、A 試料の評価用語すべてにおいて標準偏差 1.00 以上であった。B 試料は、シャリがある－シャリがない 0.96 であった。C 試料は、明るい－暗い 0.87 であった。F&L 判定では、A 試料において、ばらつきが大きいことがわかった。B 試料においてはシャリがある－シャリがない、C 試料においては明るい－暗い判定にばらつきが小さいことがわかった。

標準偏差の結果は、ばらつきが大きいいため、算出した平均は「やや思う」、「思う」の 0.7 以上、-0.7 以上の値にピンク色を示した。「どちらでもない」は、平均 0.7～-0.7 の範囲とした。ここでは、クロムイエローの顔料染色とクロムイエローの鉋物染料とクチナシ染料の違いによって染めた織物の趣がどのように異なるのか、感覚器官からの情報ごとに結果をまとめ、考察した。

F 判定（表 2）は、触覚による手触りのみの判定である。評価用語の鮮やか、明るい視覚情報の評価用語であり、触覚情報にはないため、評価できないとした。

表 2 各試料の風合い調査（触覚）の平均と標準偏差値

F判定		A試料		B試料		C試料	
評価用語		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	重い－軽い	-1.46	1.05	-1.38	1.19	-0.62	1.76
2	鮮やか－鈍い	0.38	1.50	0.77	1.59	-0.15	1.77
3	明るい－暗い	0.92	1.26	0.54	1.61	0.15	1.77
4	風合いがある－風合いがない	0.38	1.80	0.15	1.72	-0.31	1.60
5	膨らみがある－膨らみがない	-0.69	1.55	-0.92	1.44	-0.77	1.79
6	粗い－細かい	-0.62	1.89	-1.23	1.48	0.23	1.83
7	柔らかい－硬い	0.92	1.71	1.38	1.33	0.38	1.85
8	滑らかである－滑らかでない	0.69	1.89	1.54	1.13	0.38	1.85
9	かさが高い－かさが低い	-0.92	1.38	-1.31	1.25	-0.31	1.75
10	シャリがある－シャリがない	-0.23	1.92	-0.54	1.71	-0.92	1.44

A 試料：クロムイエローの顔料は、軽い、(明るい)、柔らかい、かさが低い、であった。

B 試料：クロムイエローの鉋物染料は、軽い、(鮮やか)、膨らみがない、細かい、

柔らかい、滑らかである、かさが低い、であった。

C 試料：クチナシの染料は、膨らみがない、シャリがないであった。

A 試料と B 試料の共通評価は、一重線で示した軽い、柔らかい、かさが低いであった。顔料染色と鉍物染料の違いは、B 試料は膨らみがない、細かい、滑らかである評価であった。古濱裕樹、徳山孝子著「クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違」<sup>12)</sup>は、染色布の拡大観察において「鉍物染色では顔料粒子が糸の交わる部分に付着しているもの少量が確認できた」と報告している。顔料染色の方法の中では、蒸留水で30秒間のすすぎ洗いを2回繰り返したが、少量の微粒子が付着していたと考えられる。よって、B 試料の鉍物染料に膨らみがない、細かい、滑らかであるという手触り感があったと考えられる。B 試料と C 試料の共通評価は、二重線で示す膨らみがないであった。A 試料は、顔料染色の表面凹凸が感じられ、B 試料の膨らみのない、細かい、滑らかである、C 試料の膨らみがない、シャリがないの手触りを感じなかったと考えられる。B 試料は、軽い、膨らみがない、細かい、柔らかい、滑らかである、かさが低い感覚であり、絹織物よりはナイロンの手触りの感覚であったと考えられる。C 試料は、絹織物にクチナシ染料が繊維の中まで浸透し、膨らみのない、シャリがないという手触りの感覚で絹本来の評価であったと考えられる。

L 判定 (表3) は、視覚のみの判定である。

表3 各試料の風合い調査 (視覚) の平均と標準偏差値

L判定		A試料		B試料		C試料	
評価用語		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	重い — 軽い	-0.46	1.76	-0.38	1.98	-1.15	1.63
2	鮮やか — 鈍い	0.54	1.81	-0.54	1.56	1.62	0.87
3	明るい — 暗い	1.00	1.58	0.15	1.72	1.69	0.85
4	風合いがある — 風合いがない	0.54	1.71	-0.31	1.70	0.69	1.55
5	膨らみがある — 膨らみがない	-0.31	1.84	-1.15	1.34	-0.23	1.59
6	粗い — 細かい	0.15	1.82	-0.62	1.66	-1.46	1.13
7	柔らかい — 硬い	-0.23	1.64	0.46	1.76	1.15	1.46
8	滑らかである — 滑らかでない	-0.23	1.88	0.62	1.50	1.54	0.66
9	かさが高い — かさが低い	-0.54	1.56	-0.46	1.66	-0.08	1.75
10	シャリがある — シャリがない	-0.15	1.86	-0.92	1.61	-1.15	1.21

A 試料：クロムイエローの顔料は、明るい、であった。

B 試料：クロムイエローの鉍物染料は、膨らみがない、シャリがない、であった。

C 試料：クチナシの染料は、軽い、鮮やか、明るい、細かい、柔らかい、滑らか

である、シャリがない、であった。

A 試料と C 試料の共通評価は、一重線で示した明るいであった。色調図（表 1、図 2）は、A 試料の L\*値 81.90、C\*値 68.44、C 試料は L\*値 86.86、C\*値 69.80 であった。B 試料は、L\*値 80.13、C\*値 61.61 であった。A 試料と C 試料は、明度、彩度ともに近似値であった。A 試料と C 試料は、B 試料の明度と彩度が離れていたため、明るく感じたと考えられる。色相においては、A 試料は赤みの黄色に対して、B 試料は青みの黄色であった。青みの黄色の方が明るさを感じなかったと考えられる。B 試料と C 試料の共通評価は、シャリがないであった。A 試料は、顔料染色のため鉍物染料とクチナシ染料よりは塗工層の趣が明るさのみの評価になったと考えられる。見た目の視覚では、クチナシ染料の軽い、鮮やか、明るい、細かい、柔らかい、滑らかである、という顔料染色と鉍物染料では評価できないものであった。C 試料は、絹織物にクチナシ染料がきれいに染まり、明るく鮮やかな光沢が感じられしなやかな絹本来のイメージであったと考えられる。

F&L 判定（表 4）は、見ながら手で布を触りの複合感覚器官の評価である。

表 4 各試料の風合い調査（触覚&視覚）の平均と標準偏差値

F&L 判定		A 試料		B 試料		C 試料	
評価用語		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	重い — 軽い	-0.77	1.64	-1.46	1.33	-0.69	1.60
2	鮮やか — 鈍い	0.54	1.66	0.38	1.61	1.62	1.12
3	明るい — 暗い	0.46	1.66	-0.15	1.77	1.62	0.87
4	風合いがある — 風合いがない	0.54	1.81	0.46	1.51	0.77	1.79
5	膨らみがある — 膨らみがない	0.31	1.84	-0.85	1.57	-0.38	1.85
6	粗い — 細かい	-0.31	1.70	-1.62	1.12	-0.46	1.90
7	柔らかい — 硬い	0.77	1.64	1.15	1.52	0.85	1.57
8	滑らかである — 滑らかでない	0.85	1.57	0.38	1.85	0.46	1.81
9	かさが高い — かさが低い	-0.08	1.80	-1.15	1.34	0.15	1.72
10	シャリがある — シャリがない	-0.69	1.80	-1.62	0.96	-0.23	1.79

A 試料：クロムイエローの顔料は、軽い、柔らかい、滑らかである、であった。

B 試料：クロムイエローの鉍物染料は、軽い、膨らみがない、細かい、柔らかい、かさが低い、シャリがないであった。

C 試料：クチナシの染料は、鮮やかな、明るい、風合いがある、柔らかいであった。

A 試料と B 試料の共通評価は、一重線で示した軽いであった。A 試料、B 試料、C 試料の共通評価は、二重線で示した柔らかいであった。風合い用語の 10 対の判定用語の中では、3 試料において「柔らかい－硬い」が共通用語であることを見出した。A 試料のクロムイエローの顔料染色は、B 試料と C 試料にない評価用語の滑らかであるという評価であった。「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」と説明している<sup>13)</sup>。A 試料は、クロムイエローの顔料染料のため、凹凸感があり、顔料粒子が付着しているため、滑らかでない評価が一般的であるが、ここでは滑らかであるという評価であった。F&L 判定の視覚情報が強く働き、絹本来の風合いが評価につながったと考えられる。B 試料のクロムイエローの鉍物染料は、膨らみのない、細かい、かさが低い、シャリがない評価であり、ナイロンのような感覚の評価であった。C 試料のクチナシ染料は、鮮やかな、明るい、風合いがある評価であり、絹の手触り感の評価があり、絹にクチナシの染料がきれいに染まったと考えられる。

#### 4. 顔料や染料に対する感情効果

第 3 章のクロムイエローの顔料染料 (A 試料)、クロムイエローの鉍物染料 (B 試料)、クチナシ染料 (C 試料) を用いて、F&L 判定の結果は、「柔らかい」という風合いが共通評価の用語であった。そこで、「柔らかい－硬い」という風合い用語は、顔料染料、鉍物染料、天然染料に対する感情効果を評価できると考えた。

ここでは、3 試料を用いて黄色の顔料染料、鉍物染料、天然染料に対する「柔らかい－硬い」の感情効果を正規化順位法を用いて明らかにすることを目的とした。方法は、正規化順位法による柔らかい感判定とした。

### 5. 方 法

#### 5.1. 提示刺激

3 種類の試料は、第 2 章と同じである。

A 試料：クロムイエロー、顔料染め

B 試料：クロムイエロー、鉍物染料染め

C 試料：クチナシ 2% o.w.f.

## 5.2. 3 試料における柔らかい感判定の方法

判定は、柔らかい感判定を実施した。判定方法は、顔料染料、鉍物染料、天然染料の3試料を用いて3段階で評価した。一人の判定者は、「柔らかい－硬い」順の3試料全ての比較を行い一列に並べた。評定法は「柔らかい－硬い」順の3段階とした。この3段階の判定は、データ分析のために順に1～3の評点付けした。解析方法は、正規化順位法によりt検定を求めた。

3試料における柔らかい感判定の判定者は、第2章の判定者と同じメンバーの13名であった。

## 5.3. 解析方法

各試料における正規化スコアの平均が、正規化順位尺度つまり距離尺度となる。次に、2元配置の分散分析は式(1)でもとめることができる。

$$S^2 = \frac{1}{\sum(fkl)} \times (\sum\{fkl \times (kel)^2\}) - R^2 \quad \dots\dots (1)$$

$\sum(fkl)$  : 順位の合計       $kel$  : 偏差率       $R$  : 尺度値

次に、その区間に有意差があるか、t検定をもとめる。

なお、ここで  $R_x$  とは刺激  $x$  の尺度値、 $R_y$  とは刺激  $y$  の尺度値のことである。

$$t_0 = \frac{R_x - R_y}{\sqrt{\sum(fkl)(S_x^2 + S_y^2)}} \times \sqrt{\sum(fkl)\{\sum(fkl) - 1\}} \quad \dots\dots (2)$$

## 6. 3 試料における柔らかい感判定の結果および考察

顔料染料、鉍物染料、天然染料の3試料における正規化順位法による柔らかい感判定により得られたデータから、試料ごとに平均を求めた。試料数が3の場合、平均すなわち正規スコアは、柔らかい感判定の1位C試料、0.195、2位A試料、0.065、3位B試料、-0.260となった。順位データを正規スコア(尺度値)に返還したものを表5に示す。

表5 3試料の正規スコア(尺度値)

評価用語	A試料	B試料	C試料	l.s.d.(5%)	t検定
柔らかい - 硬い	0.065	-0.260	0.195	0.6850	有意差なし

各試料における正規スコアの平均が、正規化順位尺度つまり距離尺度となる。

以上のことから各試料の「柔らかい－硬い」という順番がわかった。つまり、ここでは尺度値が大きかったC試料が一番「柔らかい」と感じられたということである。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。

そこで、試料間に有意差があるかどうかを2元配置の分散分析をおこない、t検定を求めた(表5)。各試料における差の検定結果は、危険率5%での有意差はあるとはいえなかった。

図3の各試料の尺度値を心理尺度上に表した結果から、各試料の「柔らかい－硬い」の順番まで明らかになった。

ここでは、クロムイエローの顔料染色(A試料)とクロムイエローの鉱物染料(B試料)とクチナシ染料の天然染色(C試料)の違いによって染めた織物の趣がどのように異なるのか、柔らかい感判定から考察した。

一番柔らかいと感じた試料は、クチナシ染料のC試料であった。古濱裕樹、徳山孝子著「クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違」<sup>14)</sup>において「クチナシ染色では、粒子が一切確認されず、反応染色等一般的な染料での染色と同じ表面状態であった」という結果からも絹本来の風合いが視覚や触覚から感じられ、柔らかい風合いであることがわかった。A試料の顔料染色とB試料の鉱物染料の違いは、顔料染色の赤みを帯びた黄色(黄みの橙)、鉱物染色は青みを帯びた黄色の色相の違いと考えられる。顔料染色の赤みの帯びた黄色の方が柔らかい風合いを感じたと考えられる。色調では、第3章において考察したようにC試料とA試料は、B試料の明度と彩度が離れているため、明るく感じたことから色調の差異が柔らかさにも影響したと考えられる。

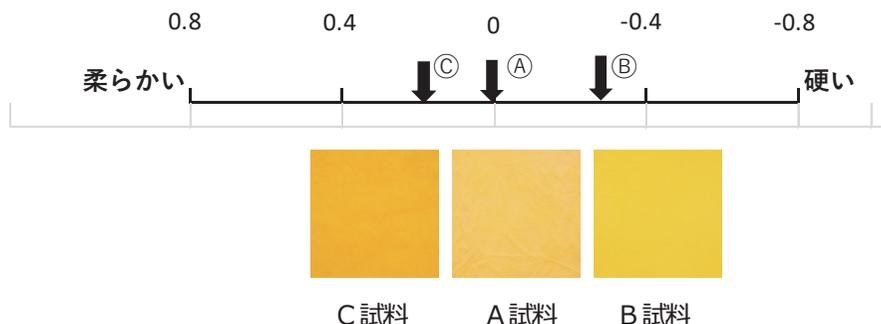


図3 各試料の尺度値を心理尺度上に表した結果

## 7. 結 論

3 試料のクロムイエローの顔料染色、鉍物染料、クチナシ染料の違いに対してどのような認識をしているのかを研究するために、感覚器官を分けて調査をおこなった。次に、顔料染色、鉍物染料、クチナシ染料に対する共通の風合い用語を見出し、感情効果を正規化順位法を用いて明らかにした。尚、F 判定、L 判定、F&L 判定における試料すべてにおいてばらつきが大きかった。ここでは、算出した平均の 0.7～-0.7 の範囲を「どちらでもない」とした。各試料の風合いは、次の通りであった。

A 試料（クロムイエローの顔料染め）の風合いは、F 判定は軽い、明るい、柔らかい、かさが低い、であった。L 判定は明るい、であった。F&L 判定は軽い、柔らかい、滑らかである、であった。

B 試料（クロムイエローの鉍物染料染め）の風合いは、F 判定は軽い、鮮やか、膨らみがない、細かい、柔らかい、滑らかである、かさが低い、であった。L 判定は膨らみがない、シャリがない、であった。F&L 判定は軽い、膨らみがない、細かい、柔らかい、かさが低い、シャリがない、であった。

C 試料（クチナシの染色染め）の風合いは、F 判定は膨らみがない、シャリがないであった。L 判定は軽い、鮮やか、明るい、細かい、柔らかい、滑らかである、シャリがない、であった。F&L 判定は鮮やかな、明るい、風合いがある、柔らかいであった。

クロムイエローの顔料染料（A 試料）、クロムイエローの鉍物染料（B 試料）、クチナシ染料（C 試料）を用いて F&L 判定の結果から「柔らかい-硬い」という風合い用語が共通であることを見出した。そこで、「柔らかい」という風合い用語は、顔料染料、鉍物染料、天然染料に対する感情効果を評価できることがわかった。柔らかい感判定結果は、1 位 C 試料（天然染料のクチナシ）、2 位 A 試料（顔料染料）、3 位 B 試料（鉍物染料）であった。「柔らかい」感覚は、手触りだけでなく、見た目の色調の影響もあることがわかった。

## 引用文献

- 1) 徳山孝子：「女子大生における茜染めの視覚効果に関する嗜好研究」、論文集「葆光」(25)、29-38 頁、2014 年 3 月
- 2) 徳山孝子：「麻織物における藍染めの視覚効果」、論文集「葆光」(26)、21-29 頁、2015 年 3 月
- 3) 徳山孝子：「素材の違いにおける茜染めの視覚効果 — 麻織物、絹織物、綿織物

- を中心に——」、論文集「葆光」(27)、15-26 頁、2016 年 3 月
- 4) 徳山孝子：「女子大生における藍染めの視覚効果 —— 絹、綿、麻織物の順列組合せを用いて ——」、論文集「葆光」(28)、19-31 頁、2017 年 3 月
  - 5) 徳山孝子：「正規化順位法を用いて藍染めの視覚評価 —— 絹、綿、麻織物を用いて」、論文集「葆光」(29)、17-29 頁、2018 年 3 月
  - 6) 徳山孝子：「正規化順位法を用いた茜染めの視覚評価 —— 茜色に思う、思わない感判定を中心に ——」、論文集「葆光」(30)、15-24 頁、2019 年 3 月
  - 7) 徳山孝子：「ベンガラ染めと弁柄色の視覚効果」、論文集「葆光」(34)、21-31 頁、2023 年 3 月
  - 8) 徳山孝子：「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」、論文集「葆光」(35)、21-31 頁、2024 年 3 月
  - 9) 古濱裕樹、徳山孝子：「クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違」、論文集「葆光」(36)、19-39 頁、2025 年 3 月
  - 10) 斎藤実堯：「西洋染色法」、東京府勸業課、上 31 - 上 32、1878 年
  - 11) 川端季雄：「風合い評価の標準化と解析第 2 版」日本繊維機械学会、1980 年
  - 12) 上掲 9)、19 頁、2025 年 3 月
  - 13) 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、192 頁、2008 年
  - 14) 上掲 9)、19 頁、2025 年 3 月

## 謝 辞

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。

# 「花梨」の染色性に関する一考察

— 先媒染における温度の影響 —

坂田佳子

## 1. 緒言

「花梨」(Pseudocydonia sinensis Schneid) は中国原産のバラ科の落葉喬木で、別名「唐梨」とも言い日本には平安時代に渡来したと言われている。幹の樹皮がうろこ状にはがれてその跡が雲紋状になるのが特徴で古来銘木として装飾材に使用され、楕円形の果実は生食には適さないがカリン酒やのど飴の原料として一般に知られている<sup>1,2)</sup>。

染色材料としては他に手に入れやすい「渋木」「楊梅」や「黄檗」など多種があるため「花梨」は特に注目されずあまり使用されてこなかった。その理由の一つとして「花梨」の色素が特定されていないことが考えられ、林の「植物色素」によると、基本物質以外に多くの成分が含まれるため主色素の単離特定が困難であると記されている<sup>3)</sup>。これまで当材を扱った学術報告は少ない中、山崎は「染料植物図鑑」に「花梨」の枝葉を用いた染色で「蘇芳の色目よりもやや渋く落ち着いた赤茶系の発色が得られ、それは灰汁、アルミ、錫、クロム、酸媒染で薄柿色を、銅媒染で小豆色、鉄媒染により紫褐色に変化する」と述べている<sup>1)</sup>。

本研究では(公財)「指月林」染料植物園に植栽の「花梨」を用いて部位別に含有色素成分を吸収スペクトル測定により調べ、金属先媒染による染色を中心に媒染浴と染浴の其々の温度条件と発色の関連について染色布の分光測色により検討し新たな知見を得ることを目的としている。



写真 「花梨」  
(指月林/2024)

## 2. 実 験

### 2-1 試料および試薬

花梨生葉、樹皮、芯材（(公財)指月林 染料植物園）

絹羽二重（田中直染料店）、羊毛モスリン&レーヨン（衣生活研究会）

酢酸、炭酸ナトリウム、エタノール（ETOH）、硫酸カリウムアルミニウム 12 水、酢酸銅、塩化スズ、硫酸クロム（Ⅲ）、硫酸鉄（Ⅱ）、液体中性洗剤（㈱花王）

### 2-2 方法

- ・加熱抽出：水洗した生葉 25g を粗碎し、水 700ml を入れ 90℃、30 分煮洗後に廃液、残渣に新たに水 700ml を加えて 90~100℃で 60 分抽出後ろ過した。
- ・冷蔵抽出：粗碎した葉と樹皮を其々 15g 量り水 300ml と共に個別の保存瓶に入れ、冷蔵庫で 7 日間放置後ろ過した。
- ・エタノール抽出：葉と樹皮 0.5g を粗碎し個別に ETOH 20ml とサンプル瓶に入れて 60 分室温で静置後ろ過した。
- ・媒染液：アルミ、銅、クロム、鉄の各 0.01mol/L 溶液を調整した（不溶時は上澄使用）。
- ・先媒染：試料と各媒染液を蓋付バット容器に入れ（浴比 1：80）、40・60・80℃で布を上下返しながら 30 分浸漬した。2 回軽く水洗、自然乾燥。
- ・染色：3.3 項では冷蔵抽出液を pH 5・7・8 に調製し、未処理絹布およびアルミと銅先媒染布を各 pH 抽出液と共に三角フラスコに入れ 60℃、30 分振とうした。3.4 項以降では 4 種の先媒染布と加熱抽出で得た pH 8 調製液を其々三角フラスコに入れ、40・60・80℃で 30 分振とうした（浴比 1：150）。染色後 2 回水洗、自然乾燥。

羊毛は沸騰湯中で 1 分間膨潤後、40℃および 80℃で先媒染し同温度染浴で 60 分、40℃一定先媒染は染浴 60℃と 80℃で 60 分振とうした。染色後は絹布と同様に処理。
- ・後媒染：染色絹布を条件別にバットに入れ、アルミと銅溶液中で其々 40℃、30 分浸漬した（浴比 1：100）。
- ・染色布の洗浄：各金属媒染に分け中性洗剤（10ml/4L）で 40℃、30 分攪拌した（浴比 1：90）。
- ・吸収スペクトル：抽出原液または pH 調製液を 10 倍に希釈し紫外-可視吸収スペクトルを測定した。ETOH 抽出はろ過液を 10 倍に希釈し測定した。

- ・測 色：染色布の表面濃度は分光反射率からクベルカームンク式により求めた K/S 値を測定した。
- ・測定機器：・pH メーター (HORIBA D72LAB)：(株)堀場製作所
- ・分光測色計 (CM-2600d)：(株)コニカミノルタ ・分光光度計 (U2010)：(株)日立製作所

### 3. 結果と考察

#### 3.1 部位別吸収スペクトル

「花梨」各部位の抽出液の成分を比較するため、生葉、樹皮、芯材の加熱抽出液の紫外-可視吸収スペクトルを測定し図1 (a) に示した。芯材は最も吸光度の低い曲線で 280nm 付近に弱いピークを、樹皮と生葉は芯材と同じ 280nm に強い吸収が表れ、生葉には 280nm の吸収に加え 327nm にもピークが認められた。図中の 3 曲線に表れる 280nm 付近の吸収成分は皆川らの研究<sup>4)</sup>からもタンニン類と推測され、芯材には他と比べタンニン含有量が少ないことが窺えた。また生葉には芯材や樹皮にはない 327nm の吸収成分も認められるが、紫外域でありタンニン成分が多いため目視での見分けは困難であった。

生葉と樹皮についてタンニンの影響を出来るだけ除くため、冷蔵抽出液を用い吸収スペクトルを測定した。図1 (b) に抽出後の pH 無調製 (≒ pH 5.7) と酸性 (pH 4) およびアルカリ性 (pH 9) の曲線を示す。図中の生葉の中性と酸性は同曲線で 280 と 327nm にピークが表れ、樹皮の場合も中性と酸性は一致し 280nm にのみピークをもつ曲線を示す。しかしアルカリでは生葉の中性曲線の 327nm のピークは

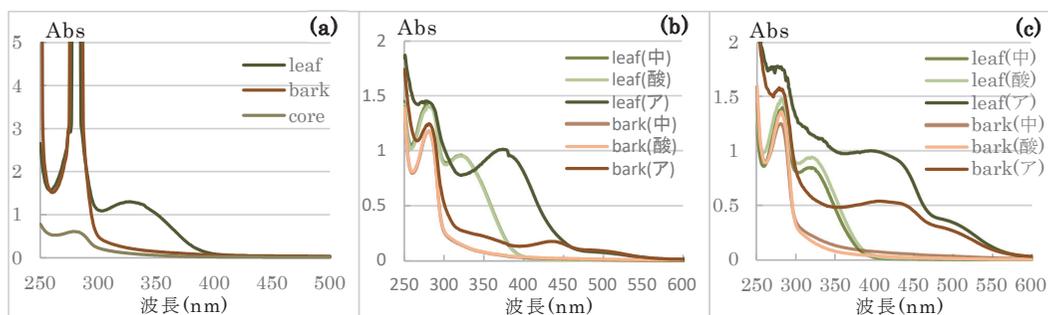


図1 「花梨」部位別抽出液の吸収スペクトル  
抽出：加熱 (a)、冷蔵 (b)、冷蔵7日後 (c)、液性：pH 無調製 (中)・pH 4 (酸)・pH 9 (ア)、  
生葉 (leaf)、樹皮 (bark)、芯材 (core)

375nm にシフトし増加するが、樹皮の曲線は 350 と 440nm 付近に弱い吸収のみが表れた。これらの溶液を 7 日後に測定したものを図 1 (c) に示す。図中の生葉と樹皮は共に無調製と酸性は (b) の波形とほぼ近いが、アルカリ曲線は可視域 400～550nm の吸収が大きく増加し両者の波形は吸光度の差はあるが類似している。このように抽出液は無調製と酸性では保存後も色素成分は比較的安定であるが、アルカリでは経過に伴い色素成分は徐々に変化し赤味成分が増加し、それは生葉も樹皮も同傾向で含有量の差はあるものの同成分を有することを示している。

### 3.2 有機溶媒 (ETOH) 抽出の吸収スペクトル

図 2 に生葉と樹皮のエタノール抽出液の紫外～可視吸収スペクトルを示す。図から明らかのように 2 曲線は生葉の方がほぼ 2 倍の吸光度を示すが波形は類似し両者は同じ含有成分であることがわかる。ETOH 抽出では水抽出には表れなかった可視域 435、468、666nm に吸収ピークが認められ、これらのピークは著者の「枇杷」の染色性<sup>5)</sup>において得られた曲線とほぼ同じであった。また、これらの曲線のピークを林の「植物色素」のデータ<sup>6)</sup>と見合わせたところ、波長 284nm (max) と 330nm (sh) の吸収はフラボノイドの一種のフラバノン配糖体と、また 667nm はクロロフィル a のマグネシウムが脱落したフェオフィチン a とほぼ一致した。

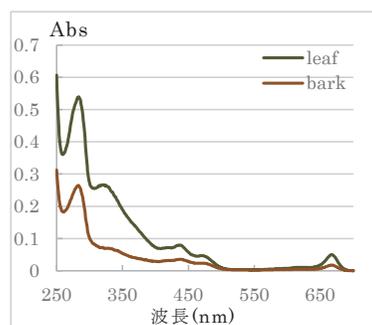


図 2 生葉と樹皮の ETOH 抽出液の吸収スペクトル (×10)  
生葉 (leaf)、樹皮 (bark)

### 3.3 染色絹布の K/S-λ 曲線

pH 5・7・8 に調製した生葉抽出液の絹布染色において、無媒染で得られた K/S-λ 曲線を図 3 (a) に示す。図中の 3 曲線は可視域の吸収は低い pH 8 の曲線は可視部 480nm 付近に僅かに吸収が認められ淡い黄橙を、pH 5 と 7 曲線にはピークは認められず淡ベージュを呈した。しかし、何れも淡色で染色に値する色目ではなかった。

続いて 3 種の pH 抽出液を用いてアルミと銅による先媒染および後媒染染色を行った結果を図 3 (b)、(c) の K/S-λ 曲線に示す。図 (b) の先媒染ではアルミと銅曲線は共に H5 < 7 < 8 の順に K/S 値は増加し、アルミは銅曲線よりも K/S 値は低い波形は pH の増加に伴いシャープになり pH 8 では 410nm にピークを有する鮮明な黄色を呈した。一方、銅の pH 8 曲線のピークは 390nm に表れ、アルミ波形と比べやや

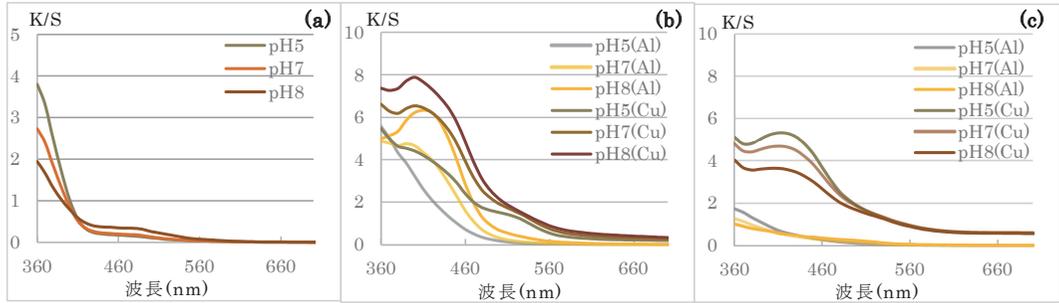


図3 生葉染色布のK/S- $\lambda$ 曲線

染色：抽出液 pH 5・7・8、60℃/30分、無媒染 (a)、先媒染 (b)：40℃/30分、後媒染 (c)：40℃/30分、金属：アルミ (Al)・銅 (Cu)

ブロードで深い赤茶色となった。しかし、図 (c) の後媒染では図 (b) に比べアルミ、銅曲線ともに K/S 値は大きく減少し、液性では先媒染とは反対に pH 8 < 7 < 5 の順となり銅曲線のピークは 420nm にシフトし、アルミ曲線ではピークは消え液性の差もほぼ認められなかった。このように、先媒染は pH が高いほど K/S 値が増加するのに対し後媒染では反対に pH が低いほど増加しており色素と金属の結合時に溶液 pH が強く影響することを示している。すなわち先媒染での錯体形成は繊維と金属が安定に強く結合していることが推測され、染浴 pH が高くなると色素との吸着は促進するが、後媒染では繊維内の色素と金属との結合は金属溶液の pH がアルミは pH 3.7、銅は pH 5.6 と比較的低いため色素の水酸基 (-OH) の解離が進まず結合が抑制されていることが考えられる。

このように、生葉抽出液の先媒染と後媒染では顕著に差が表れ、先媒染の pH 8 染色において明瞭な発色が得られた。なお、当実験での銅媒染では山崎の著書に記載の色目と近い赤茶系を呈したが、アルミ先媒染ではこれまで記述のない黄色の発色が得られた。

### 3.4 先媒染染色絹布の K/S- $\lambda$ 曲線 (先媒染温度変化)

絹布の発色に効果的な先媒染染色の詳細を得るため、媒染剤にクロムと鉄を新たに加えた 4 種の金属を用いて媒染浴と染浴温度の関係が色目に及ぼす影響を検討した。

媒染浴 40・60・80℃ で処理した絹布を其々同温度で染色を行い、得られた染色布と洗浄後の K/S- $\lambda$  曲線を図 4 (a)、(b)、(c) に示す。3 図の曲線は共にアルミ < クロム < 銅 < 鉄の順に K/S 値は増加するが鉄のみ波形は異なった。図 (a) の 40℃ ではアルミ曲線は 400~410nm に吸収ピークをもつ黄色を、クロムはアルミよりもやや

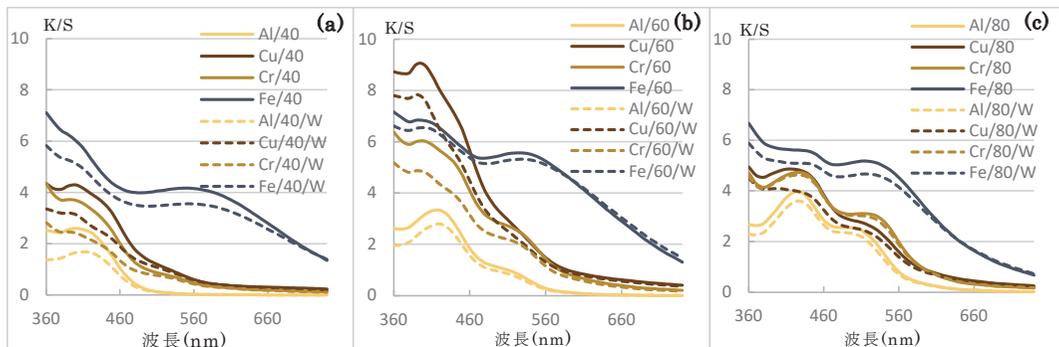


図4 先媒染染色絹布のK/S- $\lambda$ 曲線

染色：pH 8/30分、媒染：40・60・80℃/30分、金属：アルミ (Al)・銅 (Cu)・クロム (Cr)・鉄 (Fe)、40℃先媒染 & 染色：(a)、60℃先媒染 & 染色：(b)、80℃先媒染 & 染色：(c)、洗浄 (W)：40℃/30分

短波長側 390nm 付近にブロードな吸収をもつベージュ、銅は 400nm にアルミやクロムよりもやや高い吸収をもつ樺色、そして鉄は他とは異なる短波長側に高い吸収と 550nm 付近の緩い吸収が表れ灰褐色を呈し、4 種の金属には発色に違いが表れた。図 (b) の 60℃では 4 種の曲線波形は 40℃よりも K/S 値は増大し、アルミは 420nm に鮮明なピークと 500nm 付近の吸収増により黄橙色を、クロムは 400nm の吸収に加えて 510nm 付近の増加で赤茶色、銅は 40℃曲線の K/S 値の約 2 倍増で黄味の茶褐色、鉄は 420nm と 530nm に緩い吸収をもつ紫褐色を呈し 40℃に比べ深い色目が表れた。そして図 (c) の 80℃ではアルミは 430nm のピークと 510nm 付近の吸収増により橙色を、クロムと銅はアルミ波形より K/S 値は増加しクロムは赤茶色で銅は深い茶褐色、鉄は 60℃の波形と類似しているがいずれの曲線も赤味が強くなった。このように、先媒染の色目は金属種による色目の変化と同時に媒染浴と染浴温度によっても色調を左右することがわかった。

各染色布の洗浄後について、図4のK/S- $\lambda$ 曲線の差は小さく退色は比較的安定していることが窺えるが、詳しく見るため各温度における洗浄前後の色目の変化を温度別に  $a^*b^*$ 色度図として図5 (a)、(b)、(c) に表した。図から各温度による色目の違いは明らかで、40℃では全体に黄味成分が強く洗浄前後ではアルミに低下が見られるが、その他の金属は洗浄前とほぼ同位置にある。また 60℃では 40℃の場合より黄味成分はやや減少し赤味が増加する傾向を示し、洗浄後のアルミ、銅、クロムは  $a^*$  値、 $b^*$  値共にやや減少するが鉄のみ  $a^*$  値はプラス方向にシフトした。そして 80℃では概ね 60℃に比べ  $b^*$  値は僅かに減少するも  $a^*$  値は増大傾向が見られ、洗浄前後の変化は

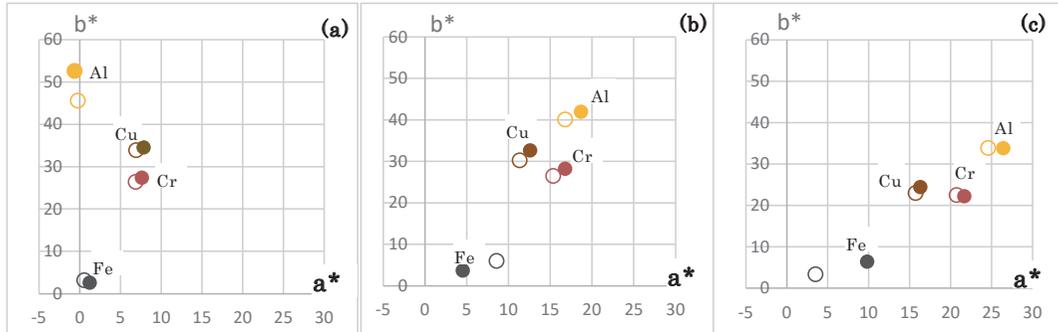


図5 先媒染絹布の洗浄前後の a\*b\*色度図

40℃先媒染&染色 (a)、60℃先媒染&染色 (b)、80℃先媒染&染色 (c)、洗浄前 (●)、洗浄後 (○)、金属：アルミ (Al)・銅 (Cu)・クロム (Cr)・鉄 (Fe)

鉄を除き小さいことが示された。

以上のように、4種金属による先媒染の温度による影響は明らかで目視において金属種の差が目立つのは40℃であった。なお、染色温度が高いほど色目は深くなりアルミ以外は60℃のK/S値が高く色素の吸着増が認められたが、80℃になると赤味成分が強くなり金属個々の色目の差は小さくなることが窺えた。また洗浄前後では鉄以外は殆ど差は認められず洗浄に対して比較的堅牢であることを確認した。

### 3.5 先媒染染色絹布のK/S曲線（先媒染温度一定）

3.4の結果から、染色布の色目には温度の寄与が分かったが、それは先媒染時か染色時のどちらの温度が強く影響しているかを確認するため、アルミと銅の2種について先媒染温度は40℃一定とし染色は40℃・60℃・80℃で行った。

得られたK/S-λ曲線を図6 (a)に、また比較のため前項3.4で得たアルミと銅先媒染染色布のK/S-λ曲線を図4 (d)に示した。両図の銅曲線は図6 (a)の媒染温度40℃の方が図4 (d)の80℃よりも明らかに増加し、アルミ曲線も図4 (d)と図6 (a)の80℃曲線は酷似し同等の色目が得られたことから染色布の色目は媒染時よりも染色時の温度に因ることが大きいことが窺える。なお、両図ともアルミは40 < 60 < 80℃と加温に伴いK/S値は増加したが、銅は40 < 80 < 60℃の順となり80℃では520nm付近の吸収に引かれてピークのK/S値は60℃より僅かに減少した。

図6 (b)には40℃先媒染染色絹布の洗浄前後のK/S-λ曲線を示す。図中のアルミの場合、40℃染色布の洗浄後の減少はやや目立つが60℃と80℃は洗浄前とは僅差で、銅は表面濃度が最も高い60℃の差が他より小さいことが窺えた。これらアルミと銅

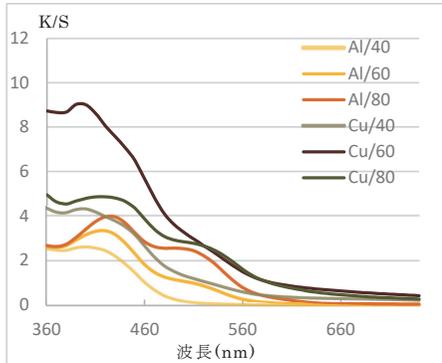


図 4 (d) 先媒染染色絹布の K/S- $\lambda$  曲線  
先媒染 & 染色：40・60・80°C / 30 分

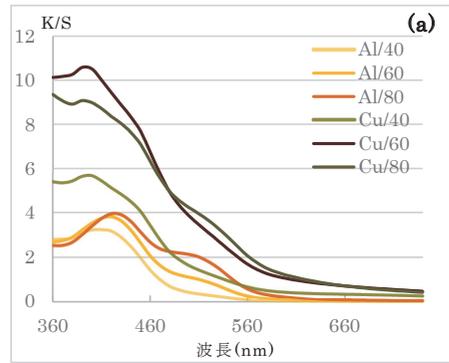


図 6 (a) 先媒染染色絹布の K/S- $\lambda$  曲線  
先媒染：40°C、染色：40・60・80°C / 30 分

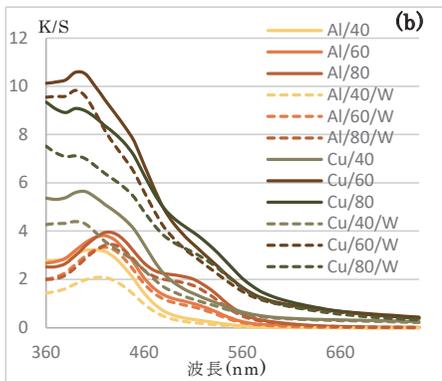


図 6 (b) 先媒染染色絹布の K/S- $\lambda$  曲線  
媒染：40°C / 30 分、染色：40・60・80°C / 30 分 / pH 8、洗淨 (W)：40°C / 30 分

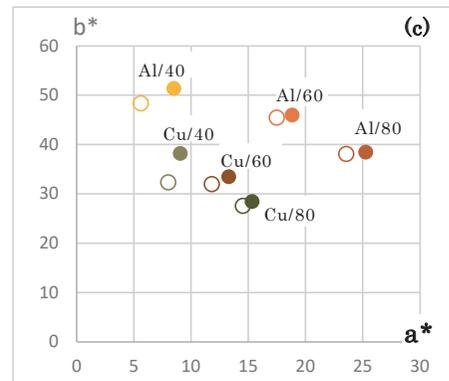


図 6 (c) 先媒染染色絹布の洗淨前後の  $a^*b^*$  色度図  
媒染：40°C / 30 分、染色 (●)：40・60・80°C / 30 分 / pH 8、洗淨 (○)：40°C / 30 分

の洗淨前後の  $a^*b^*$  色度図を図 6 (c) に示した。この図から 40°C 染色のアルミと銅は図 5 (a) と比べ退色にやや差があるが、60°C 以上では両者とも退色は抑制され図 5 (b)、(c) と同等の色目と堅牢性を有することが分かる。

以上から、先媒染での金属と繊維の吸着は温度を変えても大差はなく媒染条件は 40°C / 30 分で絹繊維の負電荷 ( $-\text{COO}^-$ ) とイオン結合、または正電荷 ( $-\text{NH}_3^+$ ) との配位結合が考えられるが、金属液は酸性側であり洗淨後に大きな退色が見られないのはイオン結合よりも配位結合が優位にあることを示している。すなわち先媒染で

は繊維と金属の配位結合後に色素が安定に吸着していることが窺える。

### 3.6 先媒染染色羊毛の K/S-λ 曲線

羊毛について媒染浴と染浴温度を 40℃ と 80℃ に揃えて絹布と同様に染色した。得られた洗浄前後の K/S-λ 曲線を図 7 (a)、(b) に示した。

図 (a) の 40℃ の場合、曲線は何れもブロードで K/S 値も低いため色目は鈍く絹布のような色目の発色は見られなかった。しかし、(b) の 80℃ では曲線の K/S 値は大きく増加し金属種ごとに波形に差が表れ、アルミは橙色、銅は茶褐色、クロムは淡小豆色、鉄は黒褐色で深い色目を呈した。また、洗浄曲線は両温度ともに前後差は僅かで目視での判別は困難であった。ここで、比較のため 40℃ 先媒染/80℃ 染色のアルミとクロムの K/S-λ 曲線を図 7 (c) に示す。図中の曲線は (b) に比べ、両方ともほぼ同波長に 2 つのピークが明瞭に認められアルミは鈍い橙色、クロムは赤茶色を呈した。なお、図中の無媒染曲線からもわかるように羊毛は媒染なしでも 510nm に弱い吸収が表れ色目に影響を与えることが窺える。

このように羊毛の先媒染においても明らかに温度の影響を受けることが示され、絹布とは構造上の違いのため 40℃ の低温では淡色の発色であるが、80℃ では絹布よりも深い色調が得られた。また 40℃ 媒染/80℃ 染色の K/S 曲線と比べたところ、媒染時より染色時の温度の影響が大きいことを確認した。

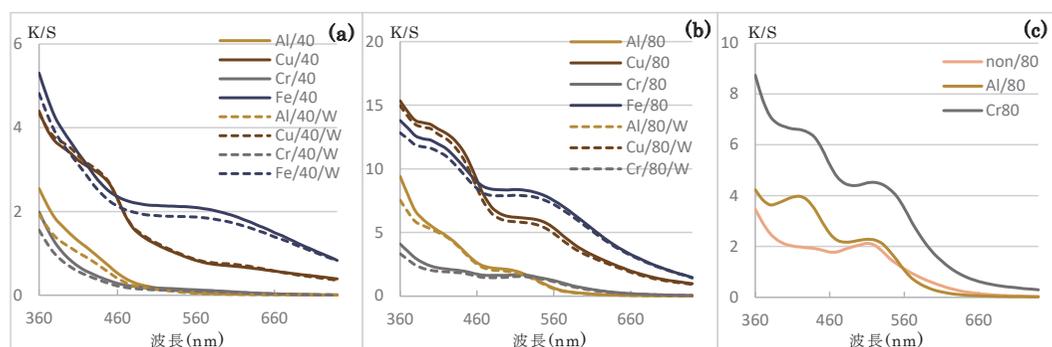


図 7 先媒染染色ウールの K/S-λ 曲線

染色：pH 8/60 分、媒染：40・80℃/30 分、アルミ (Al)・銅 (Cu)・クロム (Cr)・鉄 (Fe)・無媒染 (non)、40℃ 先媒染 & 染色 (a)、80℃ 先媒染 & 染色 (b)、40℃ 先媒染/染色 80℃ (c)、洗浄 (W)：40℃/30 分

### 3.7 先媒染染色レーヨンのK/S-λ曲線

通常セルロース繊維の藍以外の植物染料の染色は難しく、これまで先媒染はあまり行われていないためレーヨンを用いて先媒染後、その温度に揃えて染色を行った。得られた染色布の各温度の洗浄前後のK/S-λ曲線を図8(a)、(b)に示す。図(a) 40℃の4種の金属曲線は絹布に比べ表面濃度は低いが、アルミと銅は弱いピークが認められ淡黄橙を、他の金属はブロード曲線でクロムは淡ベージュ、鉄は灰褐色であった。また、図(b)の80℃では何れの曲線も長波長側の吸収が増加し40℃より赤味が表れ、アルミとクロムは樺色、鉄は紫褐色、銅は小豆色を呈し絹やウールに比べると淡色であるが柔らかい色調が得られた。そして、洗浄後は40℃曲線の減少幅は大きい80℃では減少しても波形に大きな変化は見られず洗浄に対し比較的安定なことが窺えた。

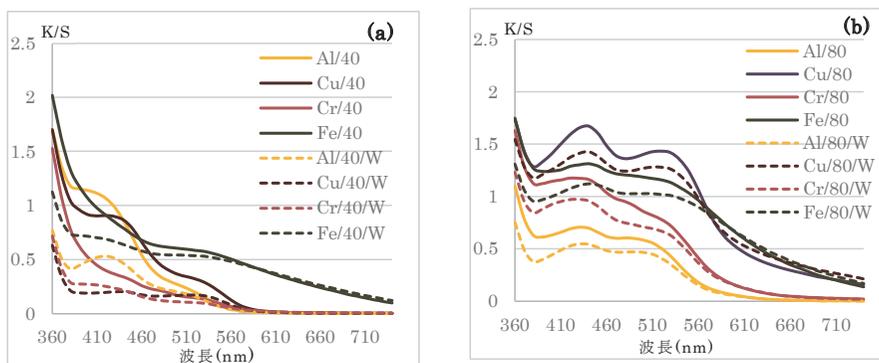


図8 先媒染染色レーヨンのK/S-λ曲線

媒染&染色 (a) : 40℃ / 30分、媒染&染色 (b) : 80℃ / 30分、アルミ (Al) ・銅 (Cu) ・クロム (Cr) ・鉄 (Fe)、洗浄 (W) : 40℃ / 30分

### 3.8 先媒染染色布の耐光堅牢度

先媒染染色絹布と羊毛、レーヨンについて、自然光による耐光試験を行い視覚判定を行った結果を表1に示す。先媒染絹布の40℃媒染/染色はアルミの3級以外は5級と試料の中では最も強く、次は60℃媒染/染色で80℃媒染/染色はやや弱くなった。また、40℃媒染の染色温度変化ではアルミは何れも3級、銅は4級となり媒染温度40℃においてもほぼ同等の堅牢性を示した。また、羊毛の80℃媒染/染色はアルミとクロムが3級、銅が4級、鉄は5級となり絹布の同条件とほぼ同等の判定となった。なお、金属種ではアルミは各条件ともに3級となり4種金属の中では弱いことが窺える。しかし概ね何れの試料も3級以上で植物染料として耐光性は良好となった。

表1. 先媒染染色布の日光堅牢度試験判定結果  
①試料、②媒染温度、③染色温度

①	Silk			Silk			Wool	Rayon
	② 40℃	60℃	80℃	40℃	60℃	80℃	80℃	80℃
Metal	③ 40℃	60℃	80℃	40℃	60℃	80℃	80℃	80℃
Al	3	3	3	3	3	3	3	3↓
Cu	5	4	4	4	4	4	4	//
Cr	5	4	3	/	/	/	3	//
Fe	5	4	3	/	/	/	5	//

しかし、80℃媒染／染色のレーヨンは、4種の金属は何れも3級以下となり絹や羊毛に比べ耐光堅牢度は大きく低下した。

#### 4. 結 語

「花梨」の染色性を調べるために部位別抽出を行い生葉と樹皮には同じフラボノイド系の色素が含まれていることを確認し、色素成分が比較的多く含有する生葉の抽出液を用いて媒染および染色浴の温度の影響について染色布の測色を通して検討した。

最初に生葉 pH 8 抽出液を用い絹布のアルミと銅の先媒染と後媒染を比較すると、明らかに先媒染での色目が明瞭となりアルミは従来にない鮮明な黄色の発色が認められた。その結果を受け、アルミ、銅、クロム、鉄の4種の金属を用いて先媒染浴と染色浴の温度を揃えて絹布を染色したところ、40℃では金属種の色目に差が表れ60℃では何れの金属も色目は深く、80℃になると各金属とも赤味が強くなり、発色の色目は温度により左右されることが明らかになった。しかし、別途、40℃先媒染／40・60・80℃染色における K/S-λ 曲線との比較では、色目は同等か40℃先媒染の方が僅かに高く表れた。さらに羊毛を用いた染色結果からも絹布と同様の傾向が認められ、先媒染と染色温度を揃えたデータからも40℃先媒染の方が色目は深くなったため、発色には媒染温度よりも染色温度の寄与が大きいことが窺えた。

先媒染布の洗浄については、各温度における染色絹布の洗浄前後の a\*b\* 色度図からも検討し、アルミは40℃染色の前後でやや差が認められたが加温に伴い抑制され80℃ではクロムや銅と同様に僅差となった。また、羊毛の場合も洗浄後の K/S-λ 曲線は未洗浄とほぼ変化はなく何れも洗浄に対し比較的堅牢なことを確認した。

以上の結果、先媒染染色は後媒染より発色は明瞭に表れ、温度条件は媒染時より染色時の方が影響し加温に伴い色目は深くなり幅広い色調が得られた。そして洗浄後については鉄は多少のばらつきがあるが、それ以外の金属は堅牢性が高いことも明らか

になり、先媒染での繊維と金属の結合は配位結合が支配していると考えられる。なお、染浴の加温に伴う色目の変化については色素と金属の結合が増加することによるもので、染色 80℃において赤味が強く表れたのは熱による色素の分解も含めた色素構造の変化によるものと推測した。

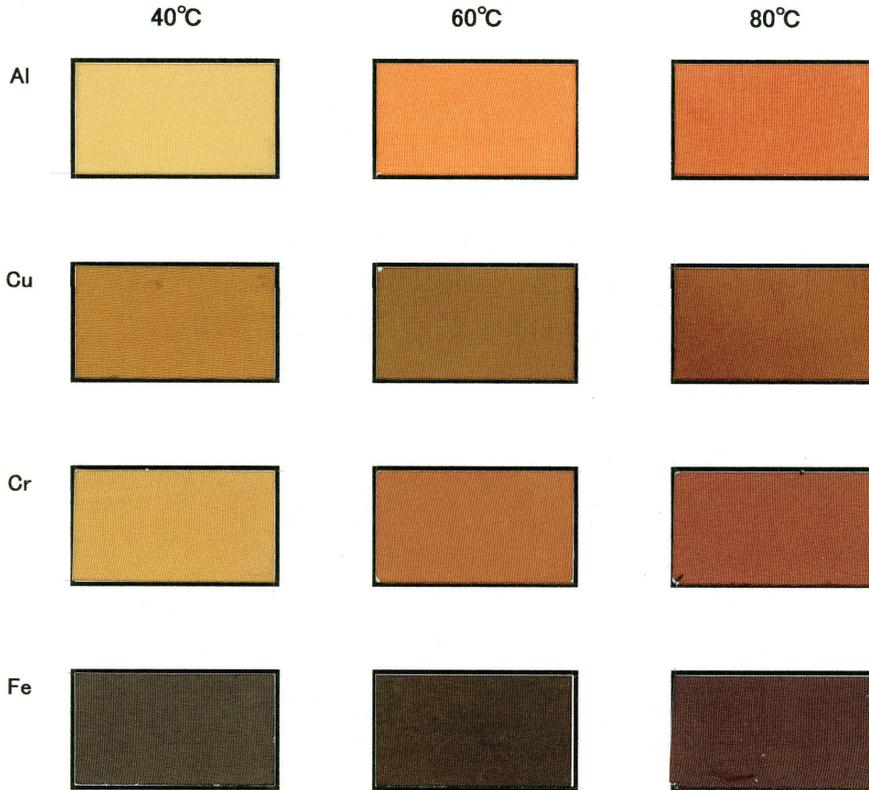
最後に先媒染布の耐光堅牢度を調べたところ、試料の中で高い判定となったのは絹布の 40℃媒染／40℃染色でアルミは 3 級、他の金属は 5 級であった。なお、その他の試料でも概ね 3～4 級となり耐光堅牢性は比較的良好であった。しかし、レーヨンの場合はどの金属種も 3 級以下となった。

## 文 献

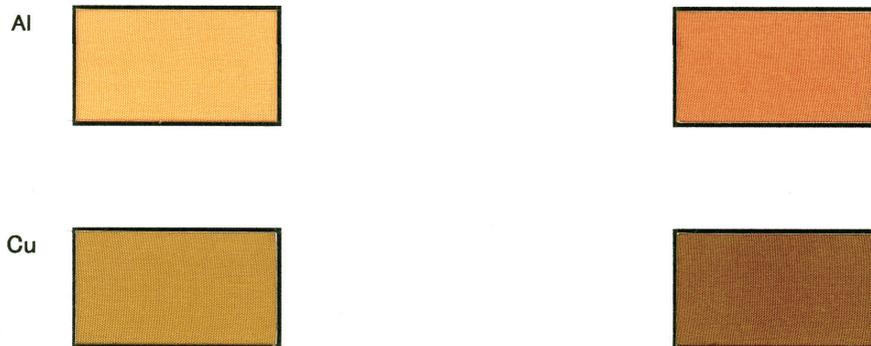
- 1) 山崎青樹「草木染染料植物図鑑」p. 68、(株)美術出版社 (2012)
- 2) 山崎青樹「草木染染色歳時記」p. 88、(株)美術出版社 (1998)
- 3) 林孝三「植物色素」p. 314、(株)養賢堂 (1991)
- 4) 皆川基・森田泉「大阪市立大学生生活科学部紀要」pp. 81-96、Vol.30、No.13 (1982)
- 5) 坂田佳子「葆光」No.31、pp. 27-39、覚誉会繊維染色研究所 (2020)
- 6) 林孝三「植物色素」p. 450、(株)養賢堂 (1991)

「花梨」先媒染染色絹布

先媒染 & 染色温度(40, 60, 80°C)



先媒染温度40°C/染色温度(40, 80°C)



「花梨」先媒染染色ウール/レーヨン

ウール先媒染 & 染色温度(40°C, 80°C)

40°C

80°C

Al



Cu



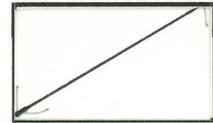
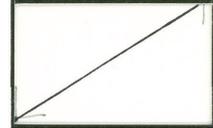
Cr



Fe



先媒染(40°C)/染色温度(80°C)



レーヨン先媒染 & 染色温度(40°C, 80°C)

40°C

80°C

Al



Cu



Cr



Fe



## 《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 博士（工学）  
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学長  
称号 博士（学術）  
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 博士（学術）  
専攻 染色学 アパレル管理学  
趣味 茶道 水彩画

---



(研究員)

氏名 古 濱 裕 樹  
職歴 武庫川女子大学生活環境学部准教授  
称号 博士（生活環境学）  
専攻 染色学  
趣味 クラシック音楽鑑賞

2025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

