

4 種類の植物染料による綿布の染色方法の検討と 染色堅ろう度測定

牛腸ヒロミ・芦澤ゆう子

生活環境学科 アパレル管理研究室

Mordant Dyeings and the Color Fastnesses of Cotton Cloth with Four Vegetable Dyes

Hiromi GOCHO and Yuko ASHIZAWA

Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University

With four vegetable dyes, mulberry leaf extract, gromwell, phellodendron and Chinese madder, cotton cloths were mordant dyed under appropriate conditions. Aluminum acetate, calcium hydroxide and Tannin were used as the mordant.

The reflectances spectra of the dyed cloths were measured to estimate the color depths, the fastnesses to light and washing. It was found that the green color was obtained directly from the green leaf extract and the duplicate mordanting was sometimes effective for the deep coloration and fastness of the vegetable dyeing.

Certain functionalities of the mordant dyed cloths in which both of the relevant dyes and mordants were anchored in the fiber, were suggested.

Key words : mordant dyeing (媒染染色), vegetable dye (植物染料), cotton (綿), color depth (濃色), color fastness (染色堅ろう度)

1. 緒言

天然染料による染色は、1. 媒染を必要とするため手間がかかること、2. バッチごとの色の再現性が悪いこと、3. 染色の均一性が悪いこと、などのために、1852年に合成染料が発明されて以来、急速にそれに置き換えられた染色法である。均一で大量生産する工業染色には不向きであった。例えば、綿の染色¹⁾では、染色堅ろう度が上がらず、色もくすんだものが多かったため、明治に入って、媒染しなくても染色ができる直接染料(合成染料)が出た時には、それに取って代わられた。しかし、現代では、科学技術の発達に伴う合成製品の増加により様々な弊害がでてきており、いろいろな分野で、自然に還ることが試みられている。合成染料には発がん性の高いものがあり²⁾、それらは現代では全く使用されていないにも関わらず、ヨーロッパなどでは規制がさらに強くなる傾向がある。合成染料の出現によって、使用量が激減した天然染料だが、次

のような長所もある。1. 絹を染めた場合、大変美しいこと、2. 人間の目で見分けられない0.1 mmくらいのむらがあり、これによる自然感がある³⁾こと、3. 無害の金属塩や有機物のタンニンで媒染することにより、いろいろな機能を与えることができること、などであるが、何より、人類が紀元前数千年に自然の色を身に付けた原初の思いを再現することは、現代の均一で大量生産品でない、色のシンボル性を再び生かすことにもなると考えられる。

実用的な染色物に関しては、濃く染まることと、日光や洗濯に強いこと、すなわち、堅ろう度が高いことが必要である。よく知られているように、紅花による赤は、人類が工夫してきたにもかかわらず、日光堅ろう度は極めて低い⁴⁾ままであった。いろいろな植物染料の媒染は、堅ろう度の向上に有効であったが、使われる金属塩は限られており、技術も、工芸的で、現代の化学の視点から、深く検討されたとは言い難い。

おそらく、植物の緑で、絹、綿を染めることは、自然の緑を身につけるという意味で、人類の素朴な夢でもあったであろう。しかし植物の緑で綿を染めることは困難で、今までの天然染料による染色では、緑色はすべてカリヤスなどの黄色と藍の藍色を重ねて染めることにより得られてきた⁵⁾。これには時代、洋の東西を問わず例外がない。植物の緑を使って、綿を緑に染めることは、大変意味のあることである。

そこで本研究では、天然染料である緑葉、シコン、キハダ、西洋アカネを用いて、濃色で堅ろうな染色物を得るために、適切な媒染剤の選択と染色方法の検討を行った。天然染料で染められた染色物の自然感合成染料で染められたものとは異なっている³⁾。さらに今回の研究は、天然染料による媒染染色物に様々な機能、例えば消臭性や抗菌性などを発現させるための基礎としても行っている。

2. 実験

1) 色素の抽出

天然染料は田中直商店より購入した桑の葉のエキスパウダー（緑葉）、中国産紫紺根（シコン）、キハダ、西洋アカネを用いた。シコンは、試料綿布の2～5倍量のシコン根を、5～10倍量のメタノールに室温で84時間、浸漬し、抽出した。樹皮であるキハダは、試料綿布の2.5倍量を予め細かく粉砕し、これにキハダの6～10倍量の0.3%炭酸ナトリウム水溶液を加え、1時間沸騰させて、色素を抽出した。西洋アカネは、試料綿布の2.5倍～5倍量に、4倍量の1%酢酸水溶液を加え、80～85℃で30分間抽出した。

2) 試料布の精練

試料綿布は中尾フィルター製の綿ブロードを0.2%マルセル石鹼液で、ターゴトメータを用いて80℃、20分間攪拌洗浄をし、洗浄後、浴比1:100にして純水で繰り返し2回すすぎ、自然乾燥させた。

3) 媒染剤と助剤

媒染剤として、酢酸アルミニウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、タンニン酸、マルトースを、助剤として、塩化ベンザルコニウム、ロート油を、またpH調製剤として炭酸ナトリウムと酢酸を用いた。これらはすべて試薬1級である。

4) 染色方法

それぞれの抽出液と0.2～10%の緑葉の分散液を50～80℃に加温し、浴比1:100で1時間程度染色した。なお媒染と染色の順序と回数の違いで、無媒染、先媒染、後媒染、先、後の重ね媒染、繰り返しの重ね媒染などの方法を試みた。これらの試みは染色物の濃色化、堅ろう性の向上を目的として行った。染色布はイオン交換水に浸漬し、3回ほど水を取り替えて洗浄した。

5) 染色布の色の測定

村上色研製のスペクトロフォトメーターCMS-500で、各波長での染色布の表面反射率Rを求め、(1)式のクベルカムンク式によりK/S値を求めた。K/S値は染色による実効吸収率を示し、染色布の濃色化の目安になる。

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

Kは吸光係数、Sは光の散乱係数である。

6) 染色堅ろう度の測定

洗濯堅ろう度はJIS L 0844-2005に準じ、日光堅ろう度はJIS L 0841-2004に準じた。

3. 結果と考察

1) 染色方法と濃色化

各植物染料について、染色方法を変えて、濃色に染まる条件を検討した。良い結果が得られた条件と特徴のある条件について以下に述べる。

図1に示すように、緑葉を用いた酢酸アルミニウム重ね媒染法による染色布はどの方法で染めても最大吸収波長でのK/S値が8以上を示し濃色に染まった。特に、10%濃度の染色液で重ね媒染し、マルセル石鹼でソーピングすると、K/S値が20程度になり最も濃色であった。10%濃度の染色液で重ね媒染し、マルセル石鹼でソーピングしなかった染色布に比べ、K/S値が20%程度上がった。重ね媒染法で濃色に染まった理由は推論であるが、後媒染で加わったアルミニウムイオンAl³⁺と錯体をつくる未反応の色素成分が、布に吸収されているためと思われる。さらにマルセル石鹼によるソーピングで、濃色化が起こったが、ソーピングという操作は色素がより安定な状態に変化することを助けるので、この場合も、錯体をつくっていない色素分子が、ソーピングの間に繊維内部あるいは繊維間隙

を移動して、 Al^{3+} と錯体を形成したためと推測できる。

シコンは東洋だけで用いられた紫色を与える色素を持つ植物である。ヨーロッパではもっぱら貝紫が用いられ、近世でもシコンを用いることはなかった。万葉集にも詠われているように紫はアルミニウムを含む椿の灰で媒染することが広く知られていたが、工芸染色家は、微細な染色技術や灰の種類などにこだわり、古代の紫の色相には目を向けなかった。国家珍宝帳には、赤紫、緋紫、紫、芥子紫、黒紫の5つの紫色が記載されている⁶⁾。一見して赤味から、灰-黒味が入った紫色と「紫」で表される色とからなっている。赤味の入った紫は、明示されているので「紫」はどちらかといえば、青味のかかった紫色であろう。後世の色でいえば、京紫でなく、江戸紫である。

図2にシコン抽出液を用いて、4つの媒染法により染めた綿布のK/S値を示す。すべてマルセル石鹼によるソーピングが行われている。シコンの場合、K/S値10程度で濃色である。図2より最大吸収波長でのK/S値を見ると、後媒染では淡色で、重ね媒染より先媒染の方がK/S値が大きく、濃色に染まっていることがわかる。後媒染のように、染色後に媒染剤である酢酸アルミニウムを加えると、シコンの色素は分子量が小さいので、布の繊維中から引き出されやすく、濃色には染まらないのではないと思われる。なおこのスペクトルでは、650nm付近からのK/S値が0に近く、赤味を持った紫色に染まっていることが分かる。図2には示されていないが、シコン/酢酸アルミニウム/先媒染法による染色布の550nmのK/S値は約32で、ソーピングにより、図2に示すように約28に下がっているが、このこともシコンは染料分子が小さくて、繊維内を移動しやすく、ソーピング中に繊維の外に出やすいことによると思われる。

キハダは400-500nmの青系統の光を吸収し、440nmにピークを持つ、ベルベリンを主成分とする染料である。この色素は陽イオン性であるから、繊維が負に帯電していると濃く染まるはずである。この場合に、弱酸性のタンニンを経験して媒染剤として用いた。図3に示すように、タンニンによる先媒染の後、染色したものが、440nmのK/S値が2、3程度と淡いものの最もよく染まった。タンニンによる媒染の繰り返しやソーピングでは、すべてこれより淡く染まった。キハダはK/S値5強で濃色であるので、濃色を得るために、

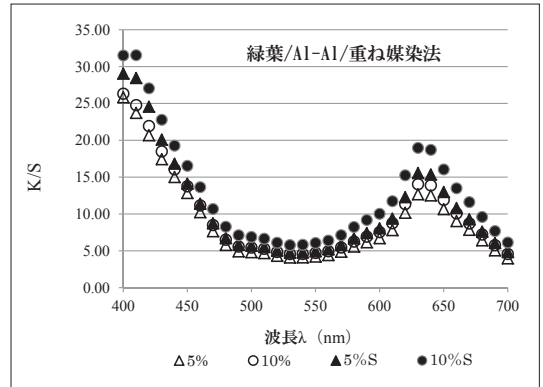


図1 緑葉を用いた酢酸アルミニウム重ね媒染法による綿染色布のK/S値の波長依存性: 染料濃度5%、10%、S: マルセル石鹼によるソーピングあり

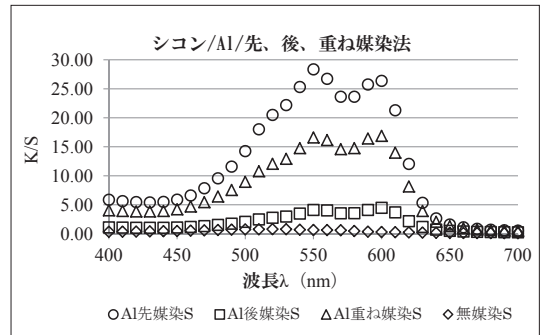


図2 シコンを用いた4種の媒染法による綿染色布のK/S値の波長依存性: S: マルセル石鹼によるソーピングあり

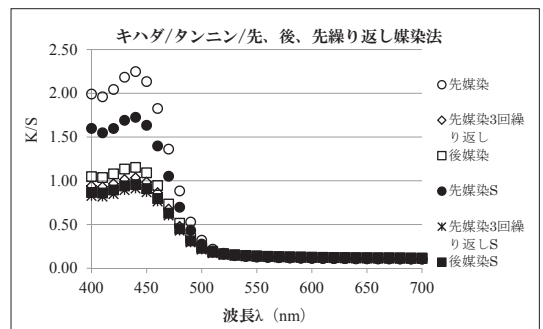


図3 キハダを用いた3種の媒染法による綿染色布のK/S値の波長依存性: S: マルセル石鹼によるソーピングあり

別の染色法を考える必要がある。

西洋アカネによる染色物は、古代中国の支配者の墳墓からしばしば発見され、太陽を表す緋色（赤色）の染色法としてよく知られている。シルクロードの墳墓からもよく発見される。聖武天皇の遺品で、正倉院に納められた繊維製品のうち、150/550 程度が緋色である⁶⁾。緋という言葉は万葉集には一言も表れないことから、紫（5色合わせて 150/550）と共に、天皇の色であったと推測されている。明治以来の工芸染色家はこの色を再現しようとして果たさなかった。正倉院染織品の緋色や、シルクロードの出土品の緋色は真赤に近く、前者は 1250 年後の今も変退色していない。工芸染色家はこの二つの特徴を再現することができず、染めたものは少し黄味がかっており、堅ろう度も 3 程度と低かった。また、少し青い色が入っていて、色がくすんでいる⁵⁾ こともあった。

この正倉院染織品の緋色の再現のために、今回は酢酸アルミニウムで先媒染し、染色後カルシウム塩で後媒染する重ね媒染法⁶⁾を試みたが、図 4 に見られるように 450nm 以下および 600nm 以上での K/S 値が小さく、青味の入った赤にしか染まらなかった。これは、アルミニウムイオン Al^{3+} 1 つとアリザリン分子 2 つの錯体 (-1 価) 2 つと Ca^{2+} の複塩を形成していないためと考えられ、今後、染色方法を改良しなければならない。また、520nm 付近のピークの K/S 値も 6.5 程度で薄い。アカネの場合、K/S 値は 8 強で濃色である。なお図は省略したが、後媒染でタンニン酸を加えると、430nm 以下の K/S 値が 510nm 付近のピークの 80%程

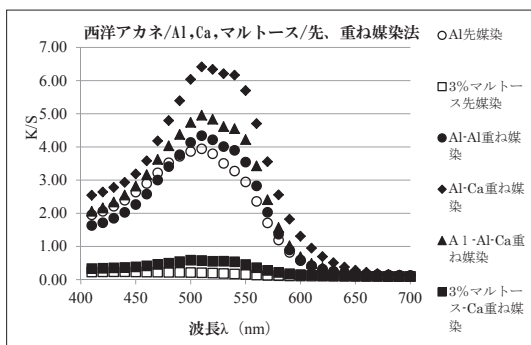


図 4 西洋アカネを用いた 6 種の媒染法による綿染色布の K/S 値の波長依存性：媒染剤；Al, Ca, 3%マルトース溶液

度になるので、この方法もアカネ染めを真赤にする一つの方法と考えられる。図 4 に示すように、いろいろな媒染法のうち、酢酸アルミニウム媒染-染色-酢酸カルシウム媒染の重ね媒染法による色が最も濃かったので、この方法に改良を加えれば、奈良時代の真赤で堅ろうな染色布を得るための染色法に近づけるであろう。

2) 染色布の堅ろう度

各染料で染色した染色布の堅ろう度の結果を簡単に述べる。

図 5 に示すように、緑葉による染色布は、日光堅ろう度はすべて 3 級で、濃く染まった酢酸アルミニウム先媒染法の場合、洗濯堅ろう度の変退色 3-4 級、綿布への移染 3 級程度であった。これらは実用の基準を満たしている。最も濃く染まった酢酸アルミニウム重ね媒染法の場合、洗濯堅ろう度の変退色は 1-2 級、綿布への移染 3 級程度で、あまりよくない。

シコンの結果を図 6 に示す。シコンでは洗濯堅ろう度が測定されているが、変退色も汚染堅ろう度もほとんどが 4 級以上で十分な堅ろう度を示した。日光堅ろう度はすべて 3 級以下で堅ろうな染色物は得られなかった。

キハダの洗濯堅ろう度は 1 級と極めて低かった。

西洋アカネの結果を図 7 に示す。酢酸アルミニウムを使った重ね媒染の時に洗濯堅ろう度が 3-4、4 級

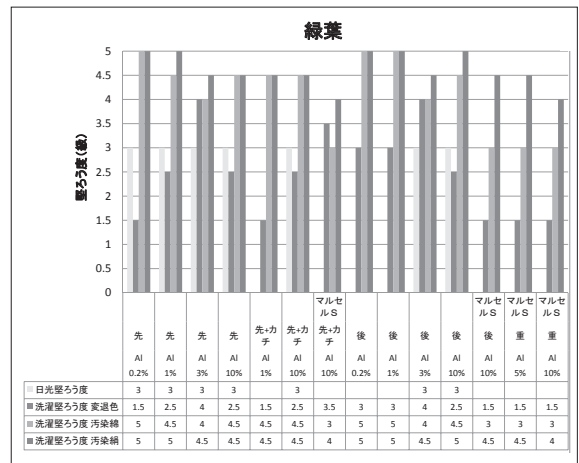


図 5 緑葉を用いて各種染色法で染めた綿布の染色堅ろう度

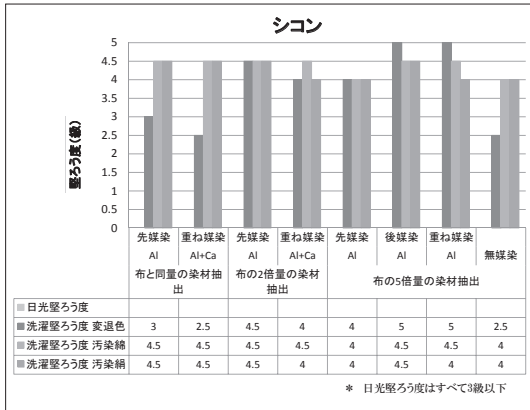


図 6 シコンを用いて各種染色法で染めた綿布の染色堅ろう度

と優れていた。他の媒染剤や媒染方法では洗濯堅ろう度が 1-2 級と色落ちが激しかった。日光堅ろう度はタンニン媒染 3-4 級以外はすべて 3 級以下であった。媒染剤にアルミニウムとカルシウムを使った重ね媒染によって日光堅ろう度が 7-8 級になることが報告されている⁶⁾が、本実験での日光堅ろう度は悪かった。さらに媒染剤と染色方法を検討したい。なお、椿灰媒染のみでは日光堅ろう度は 3 級程度である⁴⁾。

4. 結論

従来、植物染料による綿布の染色は、手間がかかり、濃色で洗濯堅ろう度の十分な染色物を得ることが難しかった。

しかし本研究では、緑葉を酢酸アルミニウムで重ね媒染した綿布は濃色に染まり、洗濯堅ろう度も良好であった。同様に、シコンを酢酸アルミニウムで先媒染した綿布も濃色に染まり、洗濯堅ろう度は良好であった。但し両者ともに日光堅ろう度は中級以下だったので、媒染剤のさらなる検討と、染色方法の改善が必要であろう。西洋アカネは文献にあるような濃色で堅ろうな染色物は得られなかった。

以上の結果から、適切な媒染剤と染色方法を使えば、植物染料による綿布の染色物でも十分に実用性を満たす可能性があることを示した。

染料自身も例えば、pH などの染色条件によって、陰イオン性や陽イオン性になり、また、アルミニウムやカルシウムなどの金属カチオンと錯体を形成することが分かっている⁶⁾。濃く染まった場合、染色物の自

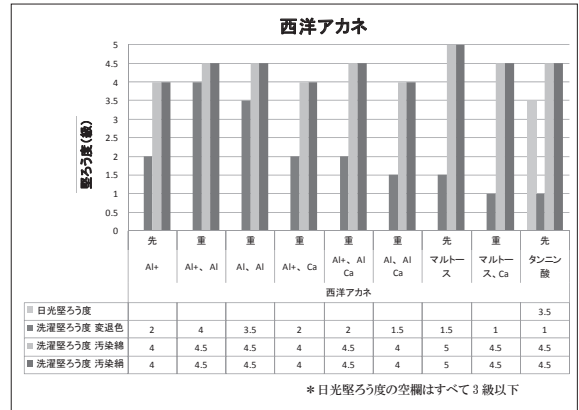


図 7 西洋アカネを用いて各種染色法で染めた綿布の染色堅ろう度

然感も認められ³⁾、繊維内に形成された金属イオンと染料の錯体を礎として、消臭性などの機能性の付与や、堅ろう性の高い表面加工も期待できると考えられる。

今後は媒染技術の向上をはかるとともに、応用を考えた。

5. 謝辞

本論文をまとめるにあたり、貴重なご助言を頂きました東京工業大学名誉教授小見山二郎博士に深謝申し上げます。

なお、本研究の一部は、繊維学会平成 22 年度秋季研究発表会 (2010) および日本家政学会第 63 回大会 (2011) で発表した。

文献

- 1) 木村光雄, 染織技法入門, p161-p163, 染織と生活社 (1982) 他。
- 2) エコテック規格 100-規制物質リスト 2011 年版。
- 3) 森俊夫, 小見山二郎, 日本家政学会誌, 62, 605-609 (2011)。
- 4) 柏木希介, 近藤直子, 家政学雑誌, 22, 258-60 (1971)。
- 5) 上村六郎, 上代文学に現れたる色名、色彩ならびに染色の研究, p137-147, 東京綜芸社 (1957)。
- 6) J.Komiyama, M.Suematsu and S.Ogawa, Dyes in History and Archaeology, 10, 102-109 (2005)。