

■研究題目

キチン・キトサン／セルロース複合繊維の天然染料による染着性

-非イオン性天然染料(苧安)の染着性-

氏名:下川綾子

学籍番号:9833013

指導教員:道明美保子

■研究の目的・意義

甲殻類、昆虫類、貝類、菌糸類に含まれ、それらの骨格成分を形成するために関与している物質、キチンとそれを脱アセチル化したキトサンが、地球上に残された数少ない巨大な未利用生物資源(バイオマス)として近年注目され、利用研究が急速に進展してきている¹⁾。

その一例として繊維がある。今回は、オーミケンシ(株)が開発したキチン・キトサン／セルロース複合繊維「クラビオン」を取り上げる。

クラビオンは、キチン・キトサンとセルロースをそれぞれ融解・ビスコース化した後、分子レベルで混合した、世界で初めてのまったく新しい繊維である。クラビオンはキチン・キトサンそのものを繊維にしているため効果も直接的であり、かつ洗濯を何回しても、有効成分が剥離することがないのが大きな特徴である。クラビオン使用の効果としては、抗菌性・静菌作用があげられる。この2段階で自然に、またみずからの力で菌に抵抗することが可能になる。そのほかにも、さまざまな酵素を活性化することや細胞自体を活性化し、肌を元気に身体を健康にする効果も期待できる²⁾。

クラビオン繊維の染着性は酸性染料³⁾、反応染料⁴⁾など化学染料に関しては報告があるが、天然染料に関する報告はない。クラビオンを天然染料で染色するという事は、素材だけにとどまらず、その繊維全てが天然のもので構成されるということの意味し、とても意義のあることである。今回は染料に「近江苧安」^{5) 6) 7)}と呼ばれるほど滋賀県にゆかりの深い苧安(非イ

オン性天然染料)を用いて、キチン・キトサン／セルロース複合繊維「クラビオン」の染着性を、対照繊維に対するそれと比較・検討した。

■試料

1. 試験糸

キチン・キトサン／セルロース複合繊維「クラビオン」中に含まれるキチン・キトサン量が20%の試験糸(以後CR(20)と略記する)と対照試料として、綿、絹、レーヨンを用いた。対照試料は中尾フィルター製の染色試験布で、これらは糸状にして用いた。

試験糸は非イオン界面活性剤ノイゲンHC(0.5g/l)で処理(浴比1:1000、80℃、1時間)後、80℃イオン交換後蒸留した水で15分間洗浄を4回繰り返した。その後、ろ紙上で自然乾燥した後、熱風乾燥機で乾燥(50℃、3時間)して実験に用いた。それぞれの試料は実験用に0.083g(浴量100ml、浴比1:1200に調整するため)に秤量して使用した。

2. 染料

天然染料の苧安を用いた。

苧安には主要成分色素としてアルトラキシンとルテオリンが含まれる。どちらもフラボン類であって、苧安の中にはルテオリンの7配糖体として含まれている⁸⁾。

市販品(田中直染料店)を20倍量のイオン交換後蒸留した水で、カセットコンロ(岩谷産業株式会社製、イワタニカセットフーANT-29)を用い、1時間煮沸抽出した。その後、ガラスフィルター3G2とヌッチェを用い、アスピレーター(EZYELA-ASPIRATOR A35)で吸引ろ

過したのち、ろ液を凍結乾燥器（yamato 製、DC41）（東京理科学器械製、FDU-810）で凍結乾燥した。得た粉末はさらに乳糖ですりつぶしたのち、デシケーターに入れて保管し実験に用いた。収率は 6.7% であった。実験時にイオン交換後蒸留した水で溶かすと不純物が含まれているのか沈殿が生じたので、遠心分離機（トミー工業株式会社製、小型微量遠心機 HF-120）にかけ、上澄み液を使用した。

3. 緩衝溶液

pH 調整のために Walpole の緩衝溶液を用いた。

4. 媒染剤

媒染には金属イオン媒染剤 4 種類（ Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Sn^{4+} ）と稲藁灰汁を使用した。

■ 研究の内容および結果と考察

1 苧安の吸収スペクトル

イオン交換後蒸留した水（pH6.25）9ml と、染料濃度 4g/l の染液 0.5ml を混合した溶液を、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V-550 型）を用いて、200～900nm における吸収スペクトルを測定したところ、269 nm と 331nm に吸収のピークを持っていることがわかった。

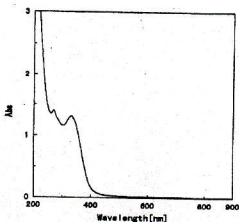


図1 苧安の吸収スペクトル曲線

2 苧安の染料の展開と同定

苧安の染液をブタノール：酢酸：水（4：1：5）の上層を展開剤に用いて、展開した。

展開後、溶液の移動率（Rate of flow）Rf 値を求めた。

2001年作成染料の結果をⅠ、Ⅱに、1995年作成染料の結果をⅢ、Ⅳに示した。

	Ra	Rb	Rc	Rd	Re
Ⅰ	0.43	0.58	0.73	0.87	-
Ⅱ	0.47	0.63	0.76	0.90	-
Ⅲ	0.44	0.62	0.78	0.85	0.93
Ⅳ	0.42	0.60	0.75	0.82	0.91

スポットは 2001年製の苧安で 4 ヲ所、1995年製の苧安で 5 ヲ所見られた。

紫外可視分光光度計で吸収スペクトルを測定した結果についても、上部に展開された色素ほど濃い色が得られてはいるが、波長に大きな違いが見られなかった。これはアグリゴンが同じで、結合している糖がだんだん取れているためだと考えられる⁹⁾。文献¹⁰⁾から、苧安に含まれる色素、ルテオリンのエタノール溶液による最大吸収波長 $\lambda_{\text{max}} = 255\text{nm}$ 、 350nm 、Rf 値 = 0.78 より、両年製とも C スポットがルテオリンであると推定される。しかし、各色素の同定は難しく、今後の研究に期待したい。

3 染浴 pH の影響

3.1 浴 pH が苧安の吸収スペクトルに及ぼす影響

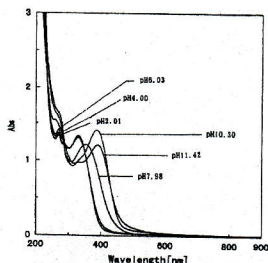


図2 浴 pH が苧安の吸収スペクトルに及ぼす影響

0.1Mの緩衝溶液を用いて、抽出液のpHを変化させ、色素の吸収スペクトルに及ぼすpHの影響を調べた。

酸性域であるpH2、pH4、pH6の吸収波長はほぼ同じで、中性、アルカリ性になるにしたがって、吸収の山の位置が長波長側にずれた。また、pH2、pH4、pH6の吸収スペクトルでは吸収のピークが2つ見えるのに対し、pH8、pH10、pH12では、短波長側に見えていた山の形が崩れて、はっきりとわかるピークは1つであった。

3.2 苺安によるCR(20)の染色に及ぼす染浴pHの影響

pHを変化させて染色したCR(20)の色濃度(K/S値)を図3に示した。

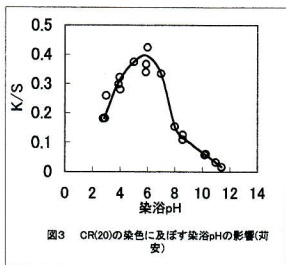


図3 CR(20)の染色に及ぼす染浴pHの影響(苺安)

染着は主として非結晶領域で起こり、水素結合と無極性ファンデルワールス力によるものである。苺安にイオン性がないので今回もそれによるものと考えられる。

苺安によるCR(20)の染色において、図3から、K/S値はpH6で値が一番高くなっており、濃い色に染まるといえる。苺安による絹の染色と比較してみると、絹の場合は、文献¹¹⁾からpHが低いほうが染着率がよいとなっており、CR(20)の場合と異なる染着性を見せる。これは、CR(20)を反応染料⁴⁾やアニオン性染料(梶子)¹²⁾で染色した場合もpH6付近でよく染まっていることから、CR(20)中のpH6付近の遊離アミ

ノ基が極めて高い反応を示すためとも考えられるが、もう少し考察の余地がある。

また、苺安によるCR(20)の染色においてムラ染めが目立った。この理由としてCR(20)内に含まれている再生繊維レーヨンの影響が考えられる。再生セルロース繊維は非結晶領域が多く、分子配列が乱れているため、染料分子の浸入が比較的容易だがムラ染めが生じやすいとされている¹³⁾。酸性領域でムラ染めがより目立ったのは、酸性領域では、苺安のフラボノイド母体中に幾つか持っている水酸基の分極がより大きくなり(-OH⁺), CR(20)の非結晶領域内にある末端アミノ基(-NH₂)により多く吸着されるからだと推定される¹⁴⁾。

このことを考慮すると、中性域のpH7、8付近の染色はムラ染めも少なく淡い黄色に染まっていたので実際の染色向きであると考えられる。

しかし今後の媒染挙動、各種繊維に対する染着性の実験は、高いK/S値が得られたpH6で行うこととした。

4 媒染挙動

pH6で21時間染色した。染色後、無媒染のものはそのまま自然乾燥し、媒染を行うものは各媒染溶液で媒染し、その後自然乾燥をした。その後、多光源分光測色計で測色し、K/S値(図4)、さらにL*a*b*値判定のグラフ(図5)を作成して染色繊維の色相を比較した。

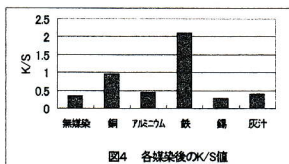


図4に示すように、鉄、銅、アルミニウム、稲藁灰汁で媒染することによってK/S値は無媒染の場合より高く、錫媒染では若干低くなっている。

各媒染の中では鉄媒染が一番高い値を示しており、これは鉄媒染の吸収波長が長波長側に移動し深い色を示すことにより、K/S値が高い値を示したと思われる。しかし、鉄媒染では色が茶色がかかり、苧安独特の黄色からはかけ離れてしまった。

銅媒染についても、黄色ではなく緑がかつた色を得られた。銅媒染は銅独特の青い色により、多くの場合黄色の染料と結びつくと緑色に変わるため、これは苧安の黄色と銅の青色が混ざり、緑色になったものと考えられる。

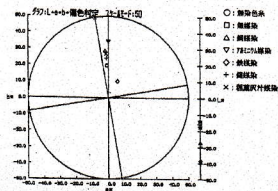


図5 各媒染後のL*a*b*偏色判定
(中心:無染色系のCR(20))

a*値 b*値は、無媒染、錫媒染、稻藁灰汁媒染銅媒染はほぼ同じ方向にあり同じ色相を示すことが分かる。また、鉄媒染は無染色系から見て橙色を示す方向に位置し、アルミニウム媒染はほぼ真上に位置し、黄色を示す。

L*値は、鉄媒染は、L*値が一番低く、暗い色を示していることが分かる。逆に錫媒染はL*値が高く、明るい色であることが分かる。

また、昔から苧安の媒染には椿灰汁が用いられていた。文献¹⁴⁾により、椿灰汁には稻藁灰汁よりもアルミニウムイオンが多く含まれているので、CR(20)の場合も椿灰汁で染色すればより鮮やかな黄色が得られることも期待できる。

5 各種繊維に対する染色性

pH6において苧安がどれだけ各種繊維に染色するか検討した。染色後、各種繊維に対するK/S

値を図6に示した。

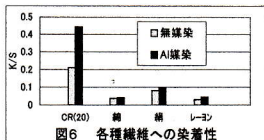


図6 各種繊維への染色性

K/S値は pH6 で染色する限り CR(20) が一番高い値を示し、絹、綿、レーヨンと続いた。アルミニウム後媒染すると綿とレーヨンの順が入れ替わったが、4種類のどの繊維においても、媒染効果が見られ、無媒染のものと比較するとK/S値の上昇が見られた。中でも、CR(20)はアルミニウム媒染することによって、K/S値が倍以上に伸び、著しい媒染効果を示した。

■引用文献

- 1) 松永亮:『奇跡のキチン・キトサン』サクセスマーケティング, p12 (1993)
- 2) 天然資源キチン・キトサンの活用法, KK 財界研究所, 東京, p86 (1998)
- 3) 清水慶昭他:第14回繊維連合研究発表会講演要旨集, 79 (1996)
- 4) 清水慶昭, 東村敏延, 道明美保子:キチン/セルロース複合繊維の反応染料に対する染色性, 繊維学会予稿集 (1997)
- 5) 吉岡幸雄:『日本の色辞典』紫紅社, 京都, p182 (2000)
- 6) 「近江刈安とその染色について」ひろ2実験工房, p1・p2 (2001)
- 7) 佐藤能史:『月刊染織 α 2月号』, 染織と生活社, 京都, p28 (2002)
- 8) 金田誠, 杉山登: J. Chem. Soc. (C)1982 (1971); Bull. Chem. Soc., Japan 45, 528 (1972).
- 9) 林孝三:『植物色素—実験・研究への手引—』養賢堂, 東京, p176 (1980)
- 10) 谷村雄他編:『天然着色料ハンドブック』光琳, 東京, p262 (1979)
- 11) 東井泰代:天然染料の染色性に関する研究—刈安の染色性—, 未発表
- 12) 津村早紀:キチン・キトサン/セルロース複合繊維の天然染料による染色性—アニオン性天然染料(梔子)の染色性—, 未発表
- 13) 矢部章彦, 林雅子:『新版 染色概説』光生館, 東京, p92 (1963)
- 14) 木村光雄:『伝統工芸染色技法の解説』色染社, 大阪, p26, 27, 34 (1989)