

## 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

## —アニオン性天然染料(梔子)の染着性—

氏 名:津村 早紀

学籍番号:9833019

指導教員:道明美保子

## ■ 研究の目的・意義

キチン・キトサン/セルロース複合繊維「クラビオン」(糊オーミケンシ)はキチン・キトサンとレーヨンから作られた繊維である<sup>1)</sup>。

キチンとは、カニ・エビなどの甲殻類、昆虫類、貝類などの骨格成分として自然界において生成されており、セルロースにつぐバイオマスとして注目されている。キトサンはキチンの脱アセチル化物で、両成分の化学構造はセルロースに酷似している<sup>2)</sup>。キチンを脱アセチル化しても、キチンとしてまだ存在する。よって、キチン・キトサンと称されることが多い。そしてレーヨンは木材パルプのセルロースから作られ、この二つの素材から生まれた「クラビオン」は自然素材からできているといえる。

「クラビオン」は、肌に優しく、生分解性があるために環境にも優しく、レーヨン独特の保湿度、キチン・キトサンの持つ抗菌性などといった両方の繊維の特徴を兼ね揃えた素材である<sup>1) 3)</sup>。その「クラビオン」に対するアニオン性天然染料(梔子)の染着性について調べるのが本研究の目的である。

梔子は染料として昔から親しまれている茜科の常緑低木で、黄赤色の実を乾燥させて使用する。また、中国の神農本草経の中品に枝子として収載される古い漢薬で、薬用(消炎、利尿、止血)のほか、餅や菓子など飲食物の着色に使用されている<sup>4) 5) 6) 7)</sup>。

この繊維における天然染料による染色ということが実用化されれば、原料が天然のものだけで作られた繊維が誕生することになり、この研究はキチン・キトサンというバイオマスの利用

だけにとどまらず、生分解性があるなど環境保全の面においても意義があるといえる。

## ■ 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、束にして使用した。

## 2. 染料

天然染料の梔子を用いた。

市販品(田中直染料店)を粉砕した後サンブルミル(協立理工機、SK-M2型)で粉状にし、Immメッシュのステンレス製ふるいにかけて。得た粉末を10倍量のイオン交換後蒸留した水でカセットコンロ(イワタニカセットフーANT-29:岩谷産業株式会社製)を用いて1時間沸騰抽出した。その後、スッチェと3G2のガラスフィルターを用い、アスピレーター(EZYELA-ASPIRATOR A35)で2回吸引る過後、ろ液を凍結乾燥器(ヤマト製、DC41)で凍結乾燥した。残査を同様の手順でもう一度1時間抽出し、アスピレーターで2回吸引る過

後、凍結乾燥機で凍結乾燥した。

その後、乾燥凍結で得た染料粉末をすり鉢ですり、すべての粉末をビーカーにいれ、よく混ぜ合わせた。再度すり鉢ですり、得た粉末をデシケーターにて保管、実験に用いた。

### 3. 緩衝溶液

pHの調整のために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 ( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ ) と稲藁灰汁を使用した。

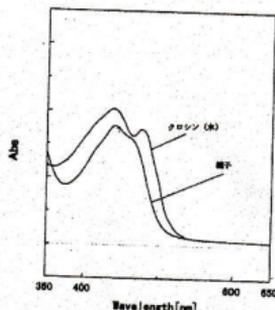


図1 梔子とクロシンの吸収スペクトル曲線

## ■ 研究の内容、および結果と考察

### 1. 梔子の収率

市販品を粉砕した後、サンプルミルで粉にした試料 150g を抽出し、このろ液を凍結乾燥し、49.34g の粉末を得ることができた。収率は32.9%である。

### 2. 梔子の吸収スペクトル

抽出して得た染料粉末を用い、イオン交換後蒸留した水 (pH6) で 0.2g/l 水溶液を作製し、吸収スペクトル曲線を測定した結果と梔子の主要色素成分クロセチンの配糖体であるクロシン<sup>6)</sup>のそれを図1に示した。

吸収波長のピークが、可視部においては442+ $\alpha$  nmにある。また、472nmにもピークらしきものを持っているが、これはクロシンの吸収スペクトル曲線が持つ495nmの影響を受けていると考えられる。

### 3. 梔子染料の展開

梔子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、シリカゲル2枚に展開し、結果を表1に示した。

展開後、溶液の移動率 (Rate of flow) Rf値を求めた。

2枚のシリカゲルを便宜上I、IIとする。I、IIの同じ記号(A, B, ...)のスポットはRf値が近似することから、同じ物質と考える。スポットは全部で5カ所見られた。これにより、梔子には5つの色素が含まれていると思われたが、

AとEからは考察できるような吸収スペクトル曲線が得られなかった。検出された色素が微量だったためと考える。Dがもっともスポットの黄色が濃く、434nmと459nmにピークをもつことから、梔子の黄染色への影響が強いと考える。しかしB、C、Dとも色素成分としての特定は難しい。

表1 溶質の移動率

	Rf <sub>A</sub>	Rf <sub>B</sub>	Rf <sub>C</sub>	Rf <sub>D</sub>	Rf <sub>E</sub>
I	0.92	0.6	0.42	0.28	0.24
II	0.92	0.63	0.45	0.31	0.25

### 4. 梔子のpHによる吸収スペクトルの変化

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。

すべてのpHにおいてレモンイエローの透명한黄色を示した。

各pHの吸収スペクトル曲線を比較する(図2)と、紫外部238+ $\alpha$ nmより短波長においてはpH6までの酸性・中性域とそれ以上のpHのアルカリ性域における大きな差が見られるが、可視部において吸収スペクトル曲線の形はあまりかわらない。しかし最大吸収波長の吸光度に差が見られ、その最大吸収波長はpH6のときに一番高い吸光度を示した。また、紫外部322+ $\alpha$ nm付近のピークがアルカリ性域に

において少し長波長側にずれがみられる。

このことから、梔子色素はイオン交換後蒸留した水には、容易に、かつ透明に溶解すること、pH による色調変化の影響がほとんどみられない色素だということがわかる。

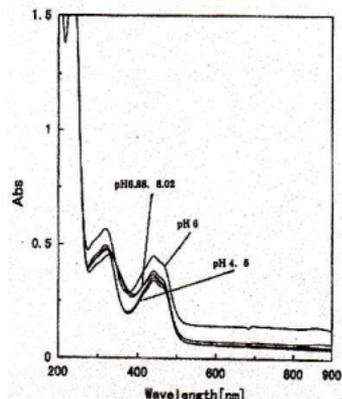


図 2 梔子の pH による吸収スペクトル曲線の変化

### 5. CR (20) に対する梔子の染着量に及ぼす 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 (染料濃度 0.2g/l; 浴比 1:1200, 45°C, 24hr)。

CR (20) はすべての pH において黄色に染まった。近似線を見てもわかるように、pH6 付近でより高い K/S 値が求められたので、CR (20) に対する梔子の染着量は染液が pH6 のときに高いと考え、これに続く媒染挙動実験、対照繊維実験は pH6 で行った。

CR (20) と梔子染料において、すべての pH 溶液において、水素結合、無極性ファンデルワース結合などにより染まると考える。染液が pH6 のときは、CR(20) の末端アミノ基-NH<sub>2</sub> → H<sup>+</sup> の吸着が起こるため染料アニオンとのイオン結合も起こり、酸性、アルカリ性に比べてよく染まるとも考えられるが、CR (20) の反応染料や非イオン性天然染料における染着性ともあわせると、染料が弱酸～中性域における

CR (20) の遊離アミノ基との反応が高いため、pH6 付近での吸尽量、固着量が多いと考えられる<sup>8) 9)</sup>。詳しくは、今後の研究に期待したい。

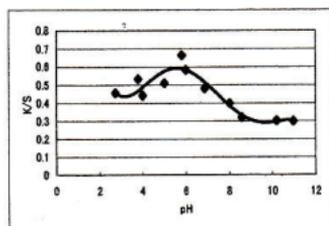


図 3 各 pH における K/S 値

### 6. 媒染挙動の検討

CR (20) を pH6 で24時間染色 (染料濃度 0.2g/l, 浴比1:1200, 45°C) 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、その後自然乾燥した。

染色後の K/S 値を図 4、L\*a\*b\*値を図 5 に示した。

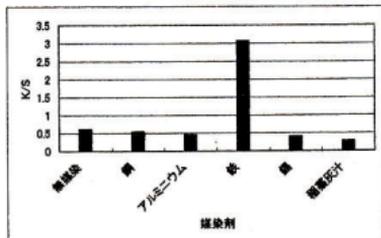


図 4 K/S 値からみる媒染剤の影響

K/S 値をみると鉄媒染したものが高い数値を示しているが、酸化鉄の影響を受けて赤茶色に染まっているからであり、これは求める梔子の黄色ではない。また、銅媒染においては、銅イオンの青色と梔子色素の黄色が混り緑色を呈した。この二つの媒染剤におげざる色の違いは L\*a\*b\*偏色判定を見れば明ら

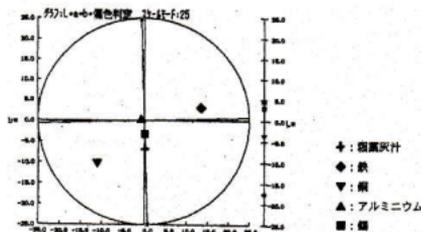


図 4 L\*a\*b\*値からみる媒染剤の影響

かである。しかし、これによって得られた色はそれぞれ特徴ある色調であった。

無媒染 CR (20) とアルミニウム、錫、稲藁灰汁で媒染したものは、見た目には同じような黄色を呈した。対照繊維実験での媒染剤としては、K/S 値でより高い数値を示し、L\*a\*b\*値判定でもっとも黄色味をおびていることを示したアルミニウムを使用することにした。CR (20) における黄を呈する梶子染色の色調への変化は、後媒染ではあまり見られなかったと考える。

#### 7. CR (20) と各種対照繊維の比較

CR (20) と対照繊維は、無媒染とアルミニウム後媒染にそれぞれ 2 束ずつ使用した。

染色、媒染 (染色は染料濃度 0.2g/l, 浴比 1:1200, 45°C, 24hr, 媒染は浴比 1:600, 1hr) 後、ろ紙上で軽く水を切ってから自然乾燥した。

その後、多光源分光測色計で測色後、求めた K/S 値を図 5 に示す。

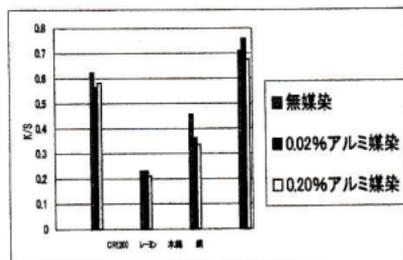


図 5 CR (20) と各種対照繊維の K/S 値の比較

梶子で pH6 染液を用いて染色をする際、繊維に対する梶子の染色量において、アルミニウム媒染の影響はほとんど見られない。梶子色素のアルミニウムとの錯体形成は強くないと考えられる。各繊維わずかに媒染後の K/S 値が下がっているが、これは繊維と結合できていない染料が媒染溶液中に溶け出したと考えられる。

梶子は各 pH、繊維においてもそれぞれ比較的むらなく染まるという安定性の高い色素である。収率 (苜安の収率: 6.7%<sup>9)</sup>) が高く、毒性もほとんど無害であるという点からも、大量に得やすく、安心して使える黄色素である。洗濯堅牢度、日光堅牢度など、実験や考慮はまだ十分ではないが、新素材への染料として、実用化も十分に期待できる。

#### ■ 引用文献

- 1) HP「オーミケンシ株式会社」  
<http://www.omikenshi.co.jp/index.html>
- 2) キチン、キトサン研究会『最後のバイオマス—キチン、キトサン』, 技報堂出版, 東京, 1~4 (1990)
- 3) HP「ダイワボウレーヨン」  
<http://www.daiwaborayon.co.jp/sub1.htm>
- 4) 木村光雄「自然の色と染め 天然染料による新しい染料の手引き」, 木魂社, 東京, 45~46 (1997)
- 5) 木村光雄『伝統工芸染色技法の解説』, 色染社, 大阪, 37 (1990)
- 6) 谷村顕雄・黒川和男・片山愔・遠藤英夫・吉積智司 編: 「天然着色料ハンドブック」光琳, 東京 (1979) p213, 220, 523
- 7) 木村光雄: 「天然色素の色材としての利用とその歴史的展開」神戸女子大学家政学部記要, 33 (2000) p7
- 8) 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)
- 9) 下川綾子: 「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—非イオン性天然染料 (苜安) の染色性—」生活デザインコース卒業論文 (2002)
- 10) 山崎青樹: 「草木染 染色植物図鑑」美術出版社, 東京 (1985) p84