

キチン・キトサン／セルロース複合繊維の天然染料における染着性 —カチオン性天然染料（キハダ）の染着性—

氏名：土橋はづき

学籍番号：0033024

指導教員：道明美保子

■研究の目的・意義

キチンがセルロースに次ぐバイオマスとして自然界に大量に存在することは知られ、1973年の石油危機以来、未利用資源として大きく脚光をあびることになった。地球上におけるキチンの年間生産量は1000億トンと推定され、永久的に再生産され、枯渇することはないものである。キチンはセルロースとよく似た化学構造をしている多糖で、カニやエビの甲殻類の殻、カブトムシ、ゴキブリ、蚕などの表皮、イカや貝などの軟体動物の骨格や殻、きのこなどの菌糸類や細菌細胞壁などに含まれている。キチンをアルカリ溶液で処理（脱アセチル化）したものがキトサンであるが、キトサンには16%前後のキチンが残ると言われている。

近年、キチンの有効利用への研究・応用が活発になり、化粧品、医薬品、食品、土壌改良剤など多くの利用が考えられてきている。その一端としてキチンの繊維への利用が挙げられる。そのキチンの繊維を使用して、カチオン性天然染料（キハダ）との染着性を調べるのが研究の目的である。利用する繊維はキチン・キトサン／セルロース複合繊維「クラビオン」（（株）オーミケンシ製）でキチンとレーヨンから作られたものであり、キチンはプラスに帯電しているので抗細菌性、抗カビ性という特徴を持っている。レーヨンは木材パルプを原料として、木材中のセルロースを化学的に取り出して再生させたものである。木材パルプを水酸化ナトリウムに浸漬して、パルプ中のセルロースをアルカリセルロースにし、次いで二硫化炭素を反応させた後、薄い水酸化ナトリウム溶液に溶解させてビスコース（セルロースキサントゲン酸ナト

リウム）を作る。このビスコースを酸性の浴中で口金から紡糸し、繊維状に凝固させたものがレーヨンである。吸湿性については、20℃、65%RHの環境で繊維が有する湿度を標準時水分率と言うが、それは羊毛に次ぐ水分率を示しており、潤いのある繊維と言える。

先攻研究の天然染料のアニオン性天然染料（梔子）と非イオン性天然染料（茜安）との比較を考慮し、本研究ではカチオン性天然染料（キハダ）とキチン・キトサン／セルロース複合繊維との染着性を検討する。

キハダは日本全域、朝鮮半島、中国東北部などの山地に自生するミカン科の落葉喬木であり、名前の由来でもある樹皮の裏側は鮮黄色で、古くから黄色の染料として使用されてきた。漢方では、健胃剤、下痢止め、うがい薬、虫下しに用いられ、膀胱炎、腎臓炎、黄疸にも効くとされてきた。また、キハダは防虫性にも富んでおり、『正倉院文書』によると正倉院の黄紙、黄染紙、浅黄紙はキハダで染めたものとされている。キハダの主色素は、ベルベリン（アルカロイド類）である。

キハダで染色されたキチン・キトサン／セルロース複合繊維が実用化されれば、キチンの抗菌性や抗カビ性に、キハダの防虫性が増えられた繊維が誕生することになる。また、キチンは生分解性があるので環境にも優しいといえる。

■試料

1. 天然染料のキハダ
2. 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）と対

照試料（綿、絹、レーヨン）

3. JIS 染色堅ろう度試験用多織交織布
4. Walpole の緩衝溶液
5. 金属イオン媒染剤 4 種類 (Cu^{2+} : CuSO_4 ,
 Al^{3+} : $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$, Fe^{2+} : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 Sn^{4+} : $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) と稲藁灰汁

■ 実験

1. 色素の分離・同定

色素の分離・同定には吸収スペクトルによる方法と薄層クロマトグラフィー法を用いた。

1.1 吸収スペクトルによる方法

染料濃度 0.5g/l の染液をイオン交換後蒸留した水 (pH6.11) で 10 倍に薄めたものを、紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定した。

1.2 薄層クロマトグラフィー法による方法

キハダの色素粉末とベルベリン塩酸塩の粉末をイオン交換後蒸留した水に溶解し、薄層クロマトグラフィー用スポットフィルムで展開した。展開後、分離した層をそれぞれそぎとって、エタノール 1ml で抽出した。抽出液は遠心分離し、得た上澄み液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計で測定した。

2. 染浴 pH の影響

2.1 CR(20) の染色に及ぼす染浴 pH の影響

0.1M の緩衝溶液を用いて、染浴 pH3、4、6、7、8、9、10、11、12 のもと、染料濃度: 0.2g/l、浴比 1:1200、45°C で 21 時間染色した。

2.2 浴 pH がキハダの吸収スペクトルに及ぼす影響

0.1M の緩衝溶液にて pH6 から pH9 付近のキハダの溶液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計を用いて、測定した。

3. CR(20) の染色におよぼす染浴温度および

染浴濃度の影響

染色には各条件（染浴温度: 35°C、45°C、55°C、染浴濃度: 0.2、0.4、0.6、0.8、1.2、1.6、3.2、4.8g/l、染浴 pH8、浴比 1:1200）

で、35°C は 42 時間、45°C と 55°C は 21 時間染色を行った。

4. CR(20) の染色におよぼす時間の影響

染色時間: 1、2、4、6、8、10、12、24、36、48hr、染浴濃度: 0.2g/l、pH8.04、浴比 1:1200 で染色を行った。

5. CR(20) の染色におよぼす各種媒染剤の影響

染浴濃度 0.2g/l、pH8.13、浴比 1:1200、45°C、21hr で染色し、後媒染（媒染溶液 0.2% 水溶液、浴比 1:600、常温、1hr）した。

6. 試験系に対するアルミニウム後媒染の影響

CR(20)、綿、絹およびレーヨンを染色（浴比 1:1200、染浴濃度 0.2g/l、pH8.13、45°C、21hr）後、アルミニウム後媒染（0.2% 水溶液、pH4.53、浴比 1:600、常温、1hr）を行った。

7. 試験布に対するキハダの染着性

多織交織布を染色（浴比 1:370、染浴濃度 1.0g/l、pH8.08、45°C、21hr）した。

8. 測色

各実験で染色した試料を自然乾燥させた後、多光源分光測色計を用い、染色糸 1 束につき 4ヶ所反射率を測色した。

得られた分光データをもとに K/S 値を求めた。

K/S 値は(1)式から求めた。

$$K/S = (1 - R_\lambda)^2 / 2R_\lambda - (1 - r_\lambda)^2 / 2r_\lambda \cdot \cdot (1)$$

Rλ: 波長λにおける染色糸の反射率

R: Y値/100

rλ: 波長λにおける未染色糸の反射率

λ: 380nm

■ 研究の結果・考察

以上の実験から得られた結果、および、それらについての考察は次の通りである。

1. 色素の分離・同定

1.1 吸収スペクトルによる方法

264nm と 333nm に吸収のピークを示した。また紫外部 223nm と可視部 416nm に吸収のピークが見られる。キハダの色は浅色の黄緑色になる。

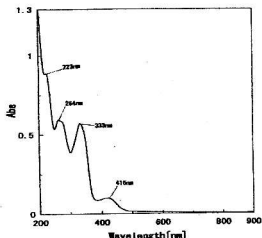


図1 キハダの吸収スペクトル曲線

1.2 薄層クロマトグラフィー法による方法

各吸収スペクトル曲線のピークと谷を比較すると、どの吸収スペクトルもピークと谷の位置が同じである。また、展開前と展開後のキハダの色素とベルベリン塩酸塩の吸収スペクトル曲線それぞれ同じ形をしていることから、キハダ色素はベルベリン色素と考えられる。

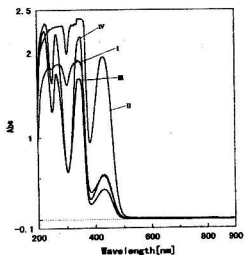


図2 各スポットとキハダおよびベルベリン塩酸塩の吸収スペクトル曲線 (I:キハダ+エタノール, II:ベルベリン塩酸塩+エタノール, III:展開後のキハダ+エタノール, IV:展開後のベルベリン塩酸塩+エタノール)

2. 染浴 pH の影響

2.1 CR(20) の染色に及ぼす染浴 pH の影響

酸性域はムラがあり、赤茶色をなしてキハダ本来の色に染まっていなかった。CR(20)のキハダの染着性は、pH8 がもっとも中性域よりで、ムラなくきれいな黄色に染まっている。

2.2 浴 pH がキハダの吸収スペクトルに及ぼす影響

キハダ色素の吸収スペクトル曲線は吸収のピークに変化は見られないが、アルカリが強くなるにしたがって、360~440nm では吸収が増加する。アルカリが強くなるにしたがって、黄色が増している。

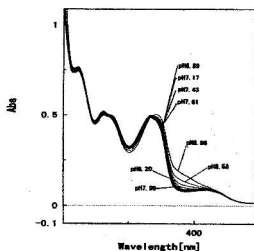


図3 浴 pH がキハダの吸収スペクトルに及ぼす影響

3. CR(20) の染色におよぼす染浴温度および染浴濃度の影響

染浴濃度による染着量の差は大きくないが、21 時間染色では低温の方が高温より染着量が多かった。また、35℃は 42 時間染色をすることで、45℃と 55℃と同じ染着量が得られている。よって、短時間で染色をする場合には高温処理 (45℃・55℃) をし、長時間で染色をする場合には低温処理 (35℃) をするのがよいと考えられる。

図 4 からキハダの吸着もラングミュア型をとると考えられる。つまり、CR(20) の繊維上に染着座席があるとと言える。

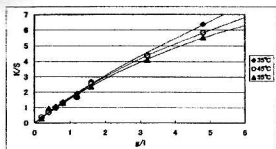


図4 CR(20)の染色におよぼす染浴温度および染浴濃度の影響(35℃:42hr、45,55℃:21hr)

4. CR(20)の染色におよぼす時間の影響

キハダによるCR(20)の染色は、染色温度45℃では、15時間で平衡に達する。

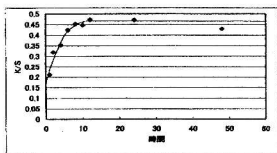


図5 CR(20)の染色における染色時間の影響

5. CR(20)の染色におよぼす各種媒染剤の影響

媒染剤の影響において、キハダは無媒染の方が稲藁灰汁、アルミニウム、および錫後媒染よりもキハダ本来の黄色を呈していると言える。鉄媒染や銅媒染は色目が変わってしまう。

媒染したものはキハダの色がおち、CR(20)本来の色に近づくか、または媒染剤のイオン色になっていた。付着していた染料が媒染液中に落ちたのではないかと考えられる。

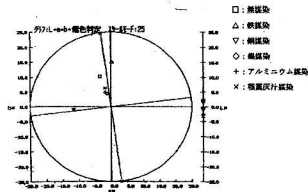


図6 各種媒染剤が染色系の色調に与える影響

6. 絹や羊毛のたんぱく質系繊維にはキハダはよく染着するがレーヨン、綿、CR(20)などのセルロース系繊維、および、アセテート、ナイロン、ポリエステル、アクリルなどの合成繊維に対する染着性はよくない。

絹、羊毛は、カチオン性のキハダが繊維上の負の電荷とイオン結合したためにK/S値が高かったと考えられる。レーヨン、綿、CR(20)はカチオン性のキハダとは電気的に反発したために、染着量が少なかったと考えられる。ポリエステルやアクリルなどの合成繊維は吸着活性点が少ないことと、繊維構造が緻密で結晶構造が発達し内部への拡散が困難なことで、難染性である。

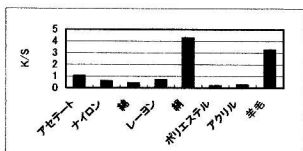


図7 試験布に対するキハダの染着性

■参考文献

- 1) 松永亮:『サクセス100 選健康シリーズ 奇跡のキチン・キトサン』サクセスマーケティング, 東京 (1993)
- 2) キチン・キトサン研究会:『キチン・キトサンの応用』技報堂出版, 東京 (1994)
- 3) 吉岡秀雄・福田伝士:『自然の色を染める 家庭のできる植物染め』紫紅社, 京都 (2001)
- 4) 近藤一夫:『染色の科学』建邦社, 東京, (1997)
- 5) 矢部章彦・林雅子:『新版 染色概説』光生館, 東京 (1994)
- 6) 木村光雄:『自然の色と染め 天然染料による新しい染色の手引き』木魂社, 東京 (1997)
- 7) 日本衣料管理協会刊行委員会:『繊維製品の基礎知識 第1部 繊維に関する一般知識』日本衣料管理協会 (2001)
- 8) HP「ダイワボウレーヨン」,
<http://www.daiwaborayon.co.jp/>