

ポピーの花弁から得たアントシアニン系色素による絹布の染色 —染色温度・時間および洗浄剤の影響—

道明美保子¹⁾・今村香葉江¹⁾・佐藤 友香¹⁾・清水 慶昭²⁾

¹⁾ 滋賀県立大学人間文化学部

²⁾ 滋賀県立大学工学部

(2007年9月5日受付; 2008年1月18日受理)

MILIKO DOUMYOU, KANAE IMAMURA, YUKA SAIHO and YOSHIKI SHIMIZU: Dyeing of silk with anthocyanin dye obtained from petal of Popi—Influences of dyeing temperature, time and detergents—

ポピーの花弁の色素の絹への有効な染色方法を検討した。アントシアニン系色素は高温処理によって色素が不安定になり分解するが、精練のみの絹布では、染色時間の増加とともに染着量は増加し、染色温度の上昇とともに染着量が減少した。また、沸騰状態での染色では、色相の変化が大きく赤色よりとなった。一方、アニオン化前処理すると染着量は4～5倍に増加するとともに、染着量や色相に与える染色温度の影響は少なかった。より赤色を得るには絹布をアニオン化前処理し、30℃程度の低温で120分程度の染色が適していた。洗浄する場合、アルカリ性の脂肪酸石けんの使用を避け、中性ないし弱酸性の洗浄剤を使用すると、洗浄前後の染色物の色相の変化を少なくできた。絹布のアニオン化前処理により引き裂き強度は低下するが、摩耗強度は上昇した。精練のみの各種試験布に対するアントシアニン系色素のポピーの色素はタンパク質系繊維への染着性がよく、アニオン化処理によりセルロース系繊維への染着性が大きく増加した。

キーワード: ポピー, アントシアニン, 染色, アニオン化前処理, 染色温度, 洗浄剤の影響

自然の中の様々な美しい色を自らの身に纏いたいと思うことは、多くの人々が持つ欲求である。人々は古来より、自然の中から様々な色を獲物に用い、次第に布に色をうつすための様々な方法を試みるようになってきた。今から約150年前に合成染料が開発されてから、それまでは一般の家庭でも行われていた天然染料による染色が合成染料を用いた染色へと急速に変化し、染色方法も製薬産業化され、天然染料はわずかに伝統工芸の世界や地場産産地の織物業者等で使用されるのみにってしまった。しかし、近年我が国では物質的な面で生活が豊かになり、生活環境における天然物志向や合成化学品による環境汚染を危惧する人々が多くなってきて天然物が見直されつつある。染料においても、化学物質に対するアレルギーや環境汚染などの問題、また天然染料から得られる色彩・伝統色にひかれ、天然物を見直そうとする動きがある。

天然染料による染色は、その多くが葉、茎、根、樹皮を用いたもので、得られる色は茶系の鈍い色が多い。絹物の中でもっとも多彩で、鮮やかな色を持つ花弁は、人々がより憧れるはずであるが、紅花などを除きこれまで染色に用いられることはあまりなかった。花の色の多様性

がアントシアニンの微妙な構造変化や、共存する物質の相違などに基づくため、花の色素を固有の色調を変えずに取り出すことが困難であると言われてきたからである。

著者らは、前報でポピーの花弁の色素の有効な染色方法を検討し、酸による赤味の染色を利用するならば、発酵抽出液をpH2程度に調整した染液での染色が適していること、また絹布のアニオン化処理により、花の色に極めて近い赤色の染色物を得ることができ、堅ろう度も向上することを報告した(道明ら, 2007)。

そこで本報においては、染色温度および染色時間の影響、各種洗浄剤の影響、アニオン化前処理絹布の物理的強度変化、各種繊維のアニオン化前処理が染着性におよぼす影響について報告する。

材料と方法

材料

色素材料として、アイスランドポピー(学名: *Papaver nudicaule*, 和名: シベリアヒナゲシ)の花弁を用いた。ポピーの花弁は採取後冷凍保存した。色素の抽出は、花弁重量の8倍量のイオン交換蒸留水(pH6)に、常温(約23～28℃)で外気に触れない状態で7日間浸漬し、その後ポリエステル布でろ過する発酵抽出法を用いた。抽出した色素液は冷蔵庫で保存し実験に用いた。試験布としては中尾フィルター製染色試験布(絹14目付羽二重)

¹⁾ 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500 滋賀県立大学人間文化学部

²⁾ 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500 滋賀県立大学工学部

と JIS 染色堅ろう度試験用 (JIS L 0803 準拠) 添付白布多織交織布を用いた。試験布をノイゲン HC (3 g/l) 溶液中にて、浴比 1 : 50, 80°C で 30 分浸漬処理後、蒸留水で十分に水洗いし、自然乾燥させ実験に用いた。染色布の洗浄による影響を検討するために、アニオン化剤として、サンドスペース S リキッド (サンド社製) を、洗浄剤として、非イオン性界面活性剤ノイゲン HC, 市販の衣料用洗剤および脂肪酸石けんの 3 種類を用いた。

方法

前処理法

1. アニオン化前処理

試験布をアニオン化剤 20% 水溶液中、浴比 1 : 30, 70°C で 30 分間浸漬した。その後、25% 炭酸カリウム水溶液 (試料重量の 24 倍量) をアニオン化剤溶液に加え、温度を 80°C に上げさらに 30 分処理した。処理後、4% 酢酸水溶液中に 12 時間浸漬し、蒸留水で十分に洗い、吊し干した。このようにしてアニオン化剤によって処理した試験布をアニオン化前処理布とする。(山本ら, 2002)

2. タンニン酸処理後、吐酒石処理

精練絹布を、タンニン酸 2.0% 水溶液に浴比 1 : 50, 60 ~ 70°C で 30 分加熱処理後、吐酒石 2.0% 水溶液に浸漬し、浴比 1 : 50, 常温で 20 分処理後蒸留水で洗い、吊し干した。このようにしてタンニン酸により処理した精練絹布を、さらに吐酒石処理したものをタンニン酸処理後、吐酒石処理絹布とする。(小林・山内, 1988)

染色方法

1. 染色時間の影響

精練絹布、アニオン化前処理絹布およびタンニン酸処理後、吐酒石処理した絹布を、浴比 1 : 75, 常温 (約 23 ~ 28°C) で所定時間 (0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 時間) 染色した。

2. 染浴温度の影響

発酵による色素の抽出で得た染液を用い、浴比 1 : 75, 各種温度 (30, 50, 70, 80, 95°C) で、それぞれ 30, 60, 120 分染色した。

3. 各種洗浄剤による影響

精練絹布およびアニオン化前処理絹布を発酵による色素の抽出で得た染液を用い、浴比 1 : 20, 常温で 24 時間染色した。これらの絹布を、非イオン性界面活性剤ノイゲン HC (pH 3), 市販の衣料用洗剤 (pH 7), 脂肪酸石けん (pH 10) の 3 種類を用い、3 g/l, 浴比 1 : 50 で 3 分間浸漬した後、イオン交換蒸留水で十分に洗い、風干した。

また、処理後さらにクエン酸 0.2% 水溶液 (pH 2) に 3 分間浸漬し、洗浄後の酸処理の影響を検討した。なお、作製した各種洗浄溶液およびクエン酸溶液の pH を () 内に示した。

4. アニオン化した各種繊維の染色

発酵による色素の抽出で得た染液を用い、精練多織交織布とアニオン化前処理したそれを、浴比 1 : 20 常温で 24 時間染色した。

染色性および色相変化の評価法

各試料の染着性の評価は K/S 値を、色相の変化はクロマチネスク指数をそれぞれ測定して行った。

1. K/S 値

多光源分光測色計 (スガ試験機株式会社製 MCS-IS-2DH) を用い、反射率を測定した。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。

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

R_λ : 波長 λ における染色布の反射率 / 100, r_λ : 波長 λ における未染色布の反射率 / 100, λ : 最大吸収波長 (516 nm)

分光反射率の値は色物体に含まれる色材量、すなわち染色物の濃度と比例関係がないので、これを濃度に比例するような値に変換したものが K/S 値である。

2. クロマチネスク指数 (色質指数)

多光源分光測色計を用い、 a^*b^* 値を求めた。

アニオン化処理絹布の物理的強度の測定

1. 引き裂き強度

ペンジュラム法 (JIS L-1096) で精練絹布およびアニオン化前処理絹布の引き裂き時の抵抗を測定した。

2. 摩擦強度

ユニバーサル形法 (JIS L-1096) の平面法で行った。研磨紙に炭化ケイ素質 P600-CW を用い、摩擦するまでの摩擦回数を測定した。

結果と考察

1. 染色時間の影響

発酵による色素の抽出で得た染液を用い、精練絹布、アニオン化前処理絹布およびタンニン酸処理後、吐酒石処理した絹布を、浴比 1 : 75, 常温 (約 23 ~ 28°C) で所定時間 (0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 時間) 染色した。染着量 (K/S 値) と染色時間の関係を図 1 に示

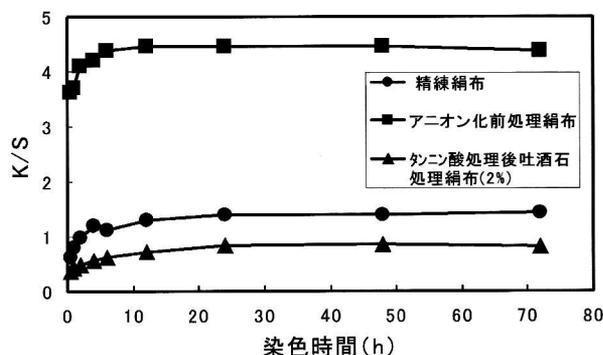


図 1. 染着量 (K/S 値) と染色時間の関係

と JIS 染色堅ろう度試験用 (JIS L 0803 準拠) 添付白布多織交織布を用いた。試験布をノイゲン HC (3 g/l) 溶液中にて、溶比 1 : 50、80°C で 30 分浸漬処理後、蒸留水で十分に水洗いし、自然乾燥させ実験に用いた。染色布の洗浄による影響を検討するために、アニオン化剤として、サンドスペース S リキッド (サンド社製) を、洗浄剤として、非イオン性界面活性剤ノイゲン HC、市販の衣料用洗剤および脂肪酸石けんの 3 種類を用いた。

方法

前処理法

1. アニオン化前処理

試験布をアニオン化剤 20% 水溶液中、溶比 1 : 30、70°C で 30 分間浸漬した。その後、25% 炭酸カリウム水溶液 (試料重量の 24 倍量) をアニオン化剤溶液に加え、温度を 80°C に上げさらに 30 分処理した。処理後、4% 酢酸水溶液中に 12 時間浸漬し、蒸留水で十分に洗い、吊し干した。このようにしてアニオン化剤によって処理した試験布をアニオン化前処理布とする。(山本ら, 2002)

2. タンニン酸処理後、吐酒石処理

精練絹布を、タンニン酸 2.0% 水溶液に溶比 1 : 50、60 ~ 70°C で 30 分加熱処理後、吐酒石 2.0% 水溶液に浸漬し、溶比 1 : 50、常温で 20 分処理後蒸留水で洗い、吊し干した。このようにしてタンニン酸により処理した精練絹布を、さらに吐酒石処理したものをタンニン酸処理後、吐酒石処理絹布とする。(小林・山内, 1988)

染色方法

1. 染色時間の影響

精練絹布、アニオン化前処理絹布およびタンニン酸処理後、吐酒石処理した絹布を、溶比 1 : 75、常温 (約 23 ~ 28°C) で所定時間 (0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 時間) 染色した。

2. 染色温度の影響

発酵による色素の抽出で得た染液を用い、溶比 1 : 75、各種温度 (30, 50, 70, 80, 95°C) で、それぞれ 30, 60, 120 分染色した。

3. 各種洗浄剤による影響

精練絹布およびアニオン化前処理絹布を発酵による色素の抽出で得た染液を用い、溶比 1 : 20、常温で 24 時間染色した。これらの絹布を、非イオン性界面活性剤ノイゲン HC (pH 3)、市販の衣料用洗剤 (pH 7)、脂肪酸石けん (pH 10) の 3 種類を用い、3 g/l、溶比 1 : 50 で 30 分間浸漬した後、イオン交換蒸留水で十分に洗い、風干した。

また、処理後さらにクエン酸 0.2% 水溶液 (pH 2) に 3 分間浸漬し、洗浄後の酸処理の影響を検討した。なお、作製した各種洗浄液およびクエン酸溶液の pH を () 内に示した。

4. アニオン化した各種繊維の染色

発酵による色素の抽出で得た染液を用い、精練多織交織布とアニオン化前処理したそれを、溶比 1 : 20 常温で 24 時間染色した。

染色性および色相変化の評価法

各試料の染色性の評価は K/S 値を、色相の変化はクロマチネスク指数をそれぞれ測定して行った。

1. K/S 値

多光源分光測色計 (スガ試験機株式会社製 MCS-IS-2DH) を用い、反射率を測定した。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。

$$K/S = (1 - R_{\lambda})^2 / 2R_{\lambda} - (1 - r_{\lambda})^2 / r_{\lambda} \quad (1)$$

R_{λ} : 波長 λ における染色布の反射率 / 100, r_{λ} : 波長 λ における未染色布の反射率 / 100, λ : 最大吸収波長 (516 nm)
分光反射率の値は色物体に含まれる色材量、すなわち染色物の濃度と比例関係がないので、これを濃度に比例するような値に変換したものが K/S 値である。

2. クロマチネスク指数 (色質指数)

多光源分光測色計を用い、 a^* 、 b^* 値を求めた。

アニオン化処理絹布の物理的強度の測定

1. 引き裂き強度

ベンジウム法 (JIS L-1096) で精練絹布およびアニオン化前処理絹布の引き裂き時の抵抗を測定した。

2. 摩擦強度

ユニバーサル形法 (JIS L-1096) の平面法で行った。研磨紙に炭化ケイ素質 P600-CW を用い、摩耗するまでの摩擦回数を測定した。

結果と考察

1. 染色時間の影響

発酵による色素の抽出で得た染液を用い、精練絹布、アニオン化前処理絹布およびタンニン酸処理後、吐酒石処理した絹布を、溶比 1 : 75、常温 (約 23 ~ 28°C) で所定時間 (0.5, 1, 2, 4, 6, 12, 24, 48, 72 時間) 染色した。染着量 (K/S 値) と染色時間の関係を図 1 に示

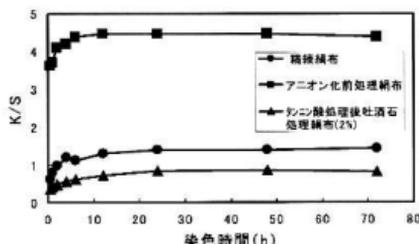


図 1. 染着量 (K/S 値) と染色時間の関係

した。

どの試料の場合も、初めの30分の染色で急激に染色し、その後は染色量はゆるやかに増加した。精練絹布およびタンニン酸処理後、吐酒石処理絹布については試験条件内ではいずれも24時間で、アニオン化前処理絹布は12時間で染色平衡に達した。

各染色布の色調におよぼす染色時間の影響を図2a, 2bおよび2cに示した。

精練のみの試験布の場合(図2a)は、染色物の色調は染色時間によってほとんど変化はなかった。

アニオン化前処理絹布の場合(図2b)は、 a^*b^* 値より、染色時間が6時間に至るまでは、染色物の色調は若干赤色よりに変化し、6時間以上では色調にはほとんど変化はみられなかった。

タンニン酸処理後、吐酒石処理した試験布の場合(図2c)は、染色時間の増加と共に染色布の色調はわずかに赤紫色から紫色よりに変化するが、大きな色調の変化はなかった。

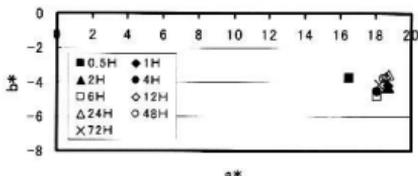


図2a. 染色物の色調におよぼす染色時間の影響(精練絹布)

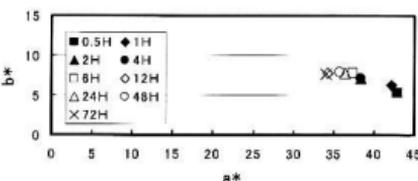


図2b. 染色物の色調におよぼす染色時間の影響(アニオン化前処理絹布)

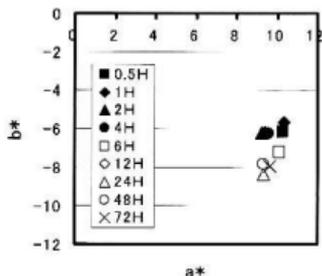


図2c. 染色物の色調におよぼす染色時間の影響(タンニン酸処理後、吐酒石処理絹布)

以上の結果から、発酵による色素の抽出で得た染液を用いた各絹布の染色においては、常温で24時間染色すれば染色平衡に達するとともに、染色物の色相は安定であることがわかった。

2. 染色温度の影響

アントシアニン系色素は高温処理すると、色素が不安定になり分解すると言われている。そこで、発酵による色素の抽出で得た染液による染色において、染色温度が染色量や染色物の色調にどのような影響をおよぼすのかを検討した。

精練絹布、アニオン化前処理絹布およびタンニン酸処理後、吐酒石処理絹布を発酵による色素の抽出で得た染液を用い、浴比1:75、各種温度(30, 50, 70, 80, 95°C)で、それぞれ30, 60, 120分染色した。

精練絹布の染色において、染色量(K/S値)の染色時間による変化を染色温度毎に示したのが図3である。また、各染色温度における120分染色後の a^*b^* 値を図4に示した。

染色温度にかかわらず染色時間の増加と共に染色量は増加し、また、染色温度の上昇と共に染色量が減少した。アントシアニン系の色素の高温染色での分解により染色量が減少したと考えられる。また、120分間染色した場合は、染色温度の上昇に伴い、染色物の色相は赤紫色か

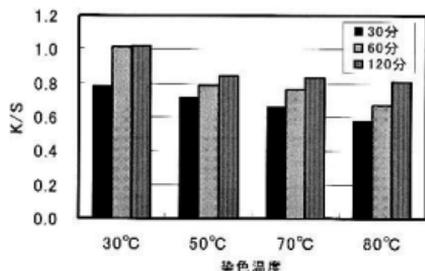


図3. 染色量(K/S値)におよぼす染色温度の影響(精練絹布)

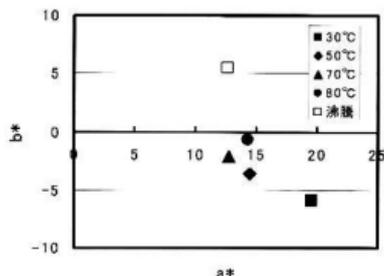


図4. 染色物の色調におよぼす染色温度の影響(120分染色後、精練絹布)

ら赤色に変化した。煮沸状態で染色では、特に色相の変化が大きく赤色よりとなった。

アニオン化前処理絹布の染色における染着量 (K/S 値) におよぼす染色温度の影響を図 5 に示した。

アニオン化前処理により、K/S 値は約 4 ～ 5 倍に増加したが (図 1)、染色温度による染着量の差は大きくなかった (図 5)。また、染色物の色相は染色温度の上昇に伴い、赤色からわずかに赤紫色よりに変化した (図 6)。より赤色を得るには、30°C で 120 分間程度の低温染色が適しているが、70 ～ 80°C での高温染色でも赤紫に染色することができ (図 6)、染色温度の影響は比較的少なかった。これらのことより、アニオン化により染色速度は高くなり、また色素も安定化することが明らかとなった。

3. 洗浄剤の影響

一般に染色物は使用後はその汚れの除去のため、洗浄を行い機能性の回復を行う。そこで、洗浄に用いる各種洗浄剤が染色物に与える影響を検討した。図 7 に精練のみの絹布を染色した試験布と、アニオン化前処理をした絹布を染色した試験布を各種洗浄剤で洗浄した結果および洗浄後、クエン酸水溶液 (pH 2) に 3 分間浸漬した試験布の K/S 値を洗浄前の値とともに示した。

どの洗浄剤を用いたときも洗浄により色素の脱落がおこり、特に脂肪酸石けんで洗浄した染色物の染着量の変化が大きかった。また、洗浄後の酸処理の効果はみられなかった。アニオン化前処理絹布は精練絹布に比べ、洗浄による色素の脱落が大きかったが、洗浄後も K/S 値

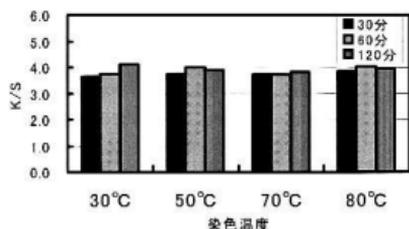


図 5. 染着量 (K/S 値) におよぼす染色温度の影響 (アニオン化前処理絹布)

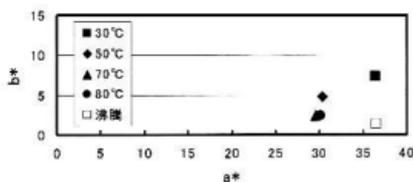


図 6. 染色物の色調におよぼす染色温度の影響 (120 分染色後、アニオン化前処理絹布)

は高かった。

図 8 に各種洗浄剤が染色物の色調におよぼす影響を示した。

脂肪酸石けん (pH 10) で洗浄した染色物は洗浄剤溶液の pH の影響を受け、色相の変化がみられた。また、脂肪酸石けんで洗浄後に酸処理することにより、色相が回復するが、他の洗浄剤では後酸処理による大きな影響はなかった。アントシアニン系色素はその溶液の pH の影響を受けやすく、酸性では赤色、中性ないしアルカリ性では紫～青色と変化することを前報 (道明ら, 2007) で報告したが、中性ないし弱酸性の洗浄剤を使用すると、洗浄前後の色相の変化を少なくできることが明らかになった。

4. アニオン化処理による物理的強度変化

精練絹布とアニオン化前処理絹布の引き裂き強度と摩耗強度の測定結果を表 1 に示した。

アニオン化により引き裂き強度は、たて方向もよこ方向も原布より低下した。これは、絹布のアニオン化処理に用いるアルカリ剤の影響であると考えられる。また、摩耗強度は約 8% 増加した。これは、繊維に結合したアニオン化剤が繊維間隙を埋めたり、繊維表面に皮膜を形

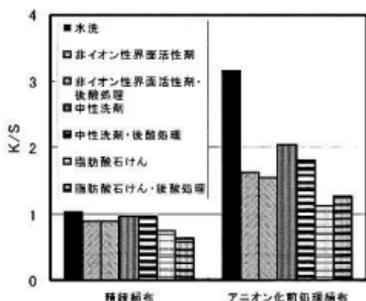


図 7. 各種洗浄剤による洗浄が洗浄後の染着量におよぼす影響

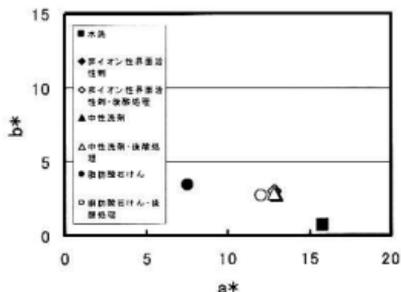


図 8. 各種洗浄剤が染色物の色調におよぼす影響

表 1. 精練絹布およびアニオン化処理絹布の物理的強度

	精練絹布	アニオン化 前処理絹布
引き裂き強度 (g)	たて方向	808
	よこ方向	932
摩耗強度 (回)	121	131

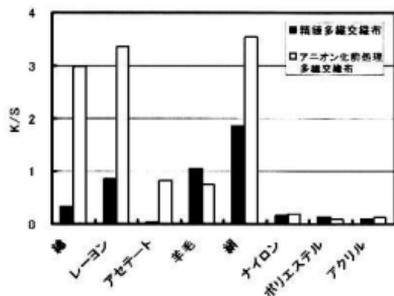


図 9. 各種繊維に対する染着性

成したからではないかと考えられる。

5. 各種繊維に対する染着性

精練のみの試験布 (種々の繊維からなる多繊維交織布) とアニオン化処理した試験布を発酵による色素の抽出で得た染液を用いて染色したときの各繊維の K/S 値を図 9 に示した。

精練のみの試験布を用いた場合、絹に対する染着性が最もよく、次いで羊毛、レーヨンの順によかった。アントシアニン系色素のポピーの色素はカチオン性であり、タンパク質系繊維との間にイオン結合が生じ、染着性がよい結果となった。また、再生繊維のレーヨンは重合度が低く、非結晶領域に色素が入りやすく、その結果染着性がよくなったと考える。アニオン化処理布は絹、レーヨン、木綿への染着性が格段によく、絹では約 2 倍、レーヨンでは約 4 倍、綿では約 9 倍染着量が増加した。すなわち、アニオン化処理によるセルロース系繊維への染着量の増加が顕著である。羊毛の場合は、アニオン化処理に用いる強アルカリによって著しく繊維が劣化した。一般に、絹より羊毛の方がアルカリの影響を受けやすいといわれていて (木戸, 1979)、本実験でも、絹より羊毛の方がアルカリの影響を強く受けたので、羊毛に対するアニオン化処理は不適当であった。

引用文献

- 道明美保子・雲出三緒・清水慶昭 (2007) ポピーの花弁から得たアントシアニン系色素による絹布の染色—抽出方法および前処理の影響—。蚕糸・昆虫バイオテック 76, 63-67.
- 木戸猪一郎 (1979) 繊維材料各説, p.84, 91 三共出版, 東京.
- 小林重喜・山内和子 (1998) アントシアニンによる赤色素染色。日本家政学雑誌, 49, 295-301.
- 山本好和・熊沢敦子・坂田佳子・木下靖浩・片山明 (2002) ハナキリンアントシアニンによるアニオン化絹の染色。II 蚕糸, 71, 27-31.