

キチン・キトサン研究 *Chitin and Chitosan Research* Vol. 16, No. 2, pp. 59-65, 2010

キチン/セルロース複合繊維に対するキハダ染料の染着性

道明美保子*, 土橋はづき*, 清水慶昭**

*滋賀県立大学人間文化学部生活デザイン学科, **滋賀県立大学工学部材料科学科
〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町 2500 番地

Dyeing of the Dyes Extracted from *Amur Cork Tree* onto Chitin/Cellulose Composite Fiber

Mihoko DOHMYOU*, Hazuki TSUCHIHASHI* and Yoshiaki SHIMIZU**

* *Department of Life Style Studies, School of Human Cultures, The University of Shiga Prefecture,
2500 Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan*

** *Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture,
2500 Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan*

2010年3月23日 受理

The chitin/cellulose composite fiber, CR20 (containing chitin of 20% and cellulose of 80%) was dyed with the natural dye extracted from *Amur Cork Tree*. The K/S (K: the extinction coefficient, S: the scattering coefficient) value of the dyed CR20 was determined. The K/S of the dyed CR20 was high as the pH of the dye bath was high in the pH range of 3.04 to 7.16. It was also revealed that the dyeability towards this dye was high in the following order: silk > CR20 > CR10 > CR3 > rayon > cotton where, CR10 and CR3 contain chitin of 10%, cellulose of 90% and chitin of 3%, cellulose of 97%, respectively.

Keywords: dyeing, chitin/cellulose composite fiber, natural dye, *Amur Cork Tree*

1. 緒 言

キチンは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が知られており、1973年の石油危機以来、未利用資源として大きく脚光を浴びることになった。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¹⁾。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¹⁾。キチンを脱アセチル化したものがキトサンである。

近年、キチンの有効利用の研究・応用が活発になり、化粧品、医薬品、食品、土壤改良剤など多くの利用が考えられてきている²⁾。その一つが繊維への利用である。オーミケンシ(株)が開発したキチンビスコースとセルロースビスコースを混合した後、湿式紡糸したものである。

クラビオン繊維の染着性について、合成染料を用いた報告は既にいくつかあるが^{3,4)}、天然染料に関する報告は著者らのもの以外には目にしない⁵⁾。前報⁶⁾では、クラビオン繊維を染める天然染料として、その主成分が非イオン性である苧安由来の染料を用いた。本報告では、主成分がカチオン性であるキハダ由来の染料を用いて、キチ

ン/セルロース複合繊維「クラビオン」に対する染着性を調べ、対照繊維に対するそれと比較・検討した。

キハダ (学名: *Phellodendron Amurense*) 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⁷⁾。キハダで染色されたキチン/セルロース複合繊維は, キチンの抗菌性や抗カビ性に加えて, キハダの防虫性をもつ有用な繊維となると考えられる。

2. 実験

2.1 試料

キチン/セルロース複合繊維として, その中に含まれるキチン量が20%の試料 (以後 CR20 と略記する) を用いた。対照試料として, キチン量が3%の CR3, 10%の CR10, セルロース繊維である綿, レーヨンおよびタンパク繊維である絹を用いた。各試料は洗浄するために非イオン界面活性剤ノイゲン HC (0.5g/l) 中で処理 (浴比 1:1000, 80°C, 1時間) 後, 80°Cのイオン交換後蒸留した水 (以後, 純水と称する) 中で15分間の洗浄処理を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°C, 3時間) したものを実験に供した。それぞれの試料は1回の染色について0.04gずつ用いた。

市販品 (田中直染料店) のキハダの樹皮の部分を粉砕機 (協立理工製 サンプルミル SKM 型) で粉砕した後, 1mmメッシュのふるいにかけて, 得られた粉末に20倍量の純水を加え, 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, 還流下, 1時間煮沸抽出した。その後, ガラスフィルター 3G3 を用い, アスピレーター (EYELA-ASPIRATOR A3-S) で吸引ろ過し, ろ液を得た。さらに, このろ液を凍結乾燥機 (EYELA FD-1) で凍結乾燥して得た粉末を乳鉢ですりつぶして, 実験に供した。これを

キハダ染料と称することとする。

2.2 キハダ染料の薄層クロマトグラフィーによる分析

キハダ染料の水溶液をスポットフィルム (東京化成工業株式会社製, 吸着剤はシリカゲル) 上にスポットし, ブタノール:酢酸:水 (4:1:5) の上層を展開剤に用い, 円筒状のガラス製展開槽 (矢澤科学株式会社製) を用いて展開した。展開後, スポットの移動率 (Rf) を求めた。その後, 分離した層をそれぞれそぎ取って, エタノール 1ml 中に浸漬して抽出したあと, 遠心分離した。上澄み液の吸収スペクトルを測定した。また, Rf 値を (1) 式から求めた。

$$Rf = a/h \dots\dots\dots (1)$$

a: 溶質の移動距離

h: 溶媒の移動距離

2.3 キハダ染料の吸収スペクトルの pH による変化

キハダ染料を表 1 に示した各種緩衝溶液に溶解し, 可視・紫外吸収スペクトルを紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製, V-550 型) によって測定した。

表 1 用いた緩衝溶液

pH	緩衝溶液
2, 3	0.1M-HCl + 0.1M-CH ₃ COONa
4, 5, 6	0.1M-CH ₃ COOH + 0.1M-CH ₃ COONa
7, 8	0.1M-KH ₂ PO ₄ + 0.05M-Na ₂ B ₄ O ₇
10	0.1M-NaHCO ₃ + 0.05M-Na ₂ CO ₃
12	0.05M-Na ₂ CO ₃

表 2 金属イオン媒染剤

媒染剤	試薬名
Cu ²⁺	CuSO ₄
Al ³⁺	Al (CH ₃ COO) ₃
Fe ²⁺	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Sn ⁴⁺	Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O

2.4 キハダ染料による CR20 の染色に及ぼす染浴 pH, 温度および染料濃度の影響

染料濃度 0.2g/l ~ 4.8 g/l の染液 (2.3 で示した緩衝溶液のうち, 酸性領域~中性領域で用いた緩衝溶液に溶解したもの) を染色ビンに 100ml 入れ, シリコン栓でふたをしたあと, 恒温水槽 (ヤマト製, BZ300) に入れた. 液温が所定の温度 (35℃, 45℃, 55℃) に達したあと, 針金の先につけた CR20 を染色ビンに入れた. 所定の時間 (35℃は 42 時間, 45℃と 55℃は 21 時間) 染色したあと, 染色ビンから試料を取り出し, ろ紙上で自然乾燥させた.

染色後, 多光源分光測色計 (スガ試験機株式会社製, MCS-IS-2DH) で 1 試料につき 4 カ所以上を 380nm (この測色計で使用可能な最も低い波長) で測色し, Y 値を測定した. これをもとに K/S 値⁸⁾ を (2) 式から求めた.

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

R : 分光反射率 = Y / 100

r : 未染色系の分光反射率

2.5 媒染剤

媒染には金属イオン媒染剤 4 種類と稲藁灰汁を使用した. 全ての金属イオン媒染剤は純水に溶解し, 0.2% 水溶液として用いた. 用いた金属イオンとその試薬を表 2 に示した. なお, 錫媒染液は錫酸ナトリウムと同量のクエン酸を別々に蒸留水に溶かし, 混合させたのち加熱しながら透明になるまで攪拌して作製した.

稲藁灰汁は, 稲藁を燃やして残った灰を使用した. 灰を純水に入れ (浴比 1 : 80), 30 分間攪拌した. その後, 1 日数回かき混ぜて, 1 週間放置した. 上澄液を遠心分離したあと, 得られた上層液を媒染に用いた.

2.6 媒染挙動

各試料を染料濃度 0.2g/l, pH8.13, 浴比 1 : 1200, 45℃, 21 時間染色したあと, 無媒染のものはそのまま自然乾燥し, 媒染を施すものは 2.5 に示した各種媒染剤溶液を用い, 浴比 1 : 600, 常温で 1 時間媒染のあと自然乾燥した. その後, 多光源分光測色計で測色し, CIE (1976) L*a*b* 表色系の値を求め, L*a*b* 偏色判定のためのグ

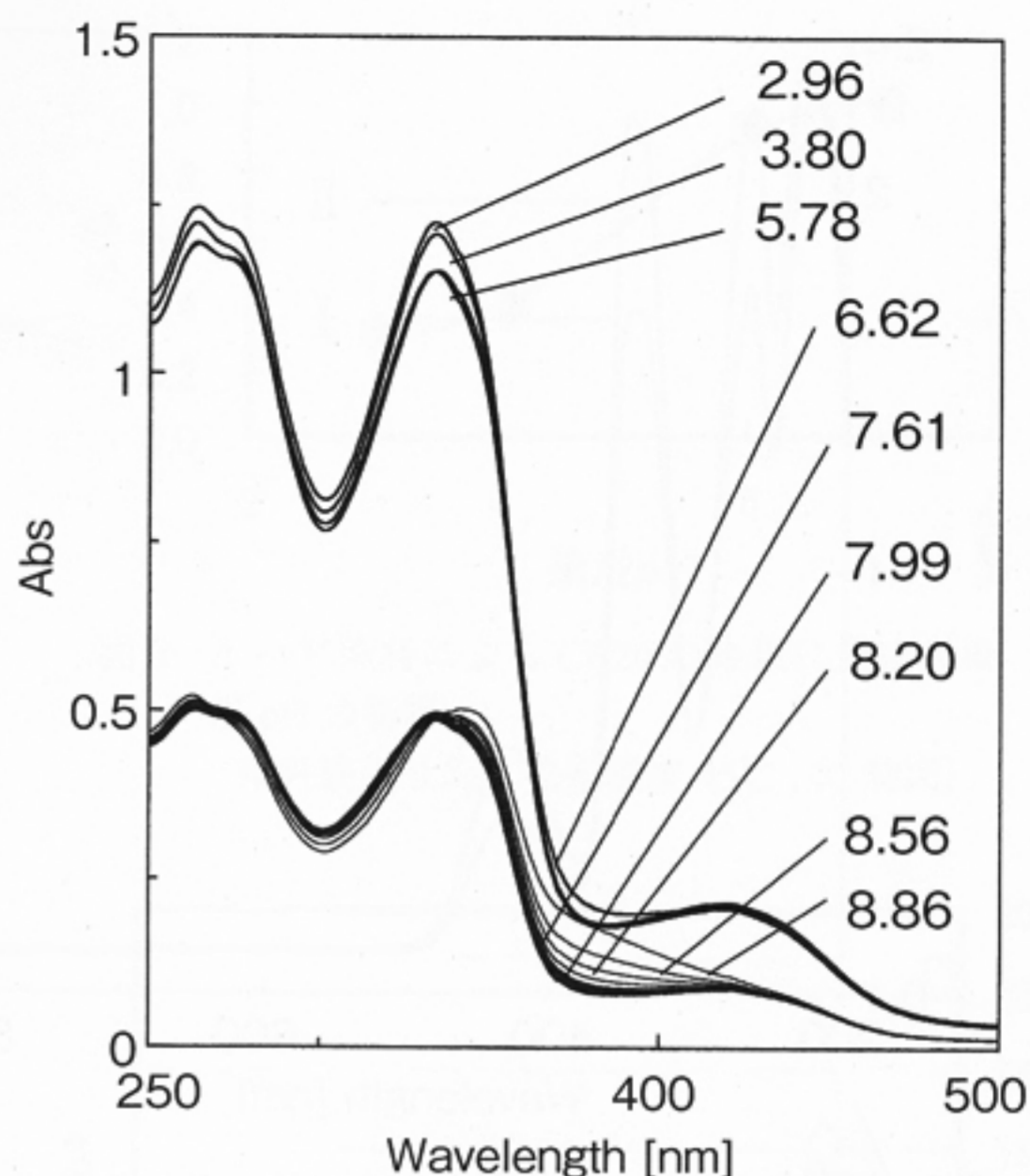


図 1 キハダ染料の紫外・可視吸収スペクトルに及ぼす pH の影響

ラフを作成して染色繊維の色彩を比較した.

2.7 各種繊維に対する染着性

染色は次の条件で行った: 各種繊維 (CR3, CR10, CR20, 綿, レーヨン, 絹) を pH8.13, 浴比 1 : 1200 で, 45℃, 21 時間染色した. 媒染はアルミニウム媒染溶液を用い, 常温で 1 時間媒染した. その後, 多光源分光測色計で測色し, 各種繊維における K/S 値を求めた. さらに, L*a*b* 偏色判定のグラフを作成して染色繊維の色彩を比較した.

3. 結果と考察

3.1 キハダ染料の吸収スペクトルに及ぼす pH の影響

予備実験として, 染浴 pH3.04 ~ pH11.97 で CR20 を染色したところ, 酸性域では染色ムラが生じ赤茶色であり, キハダ染料本来の色に染着されず溶液のアルカリ性が増加するほど CR20 はムラなく黄色に染着された. そこで, キハダ染料を各種 pH の緩衝溶液に溶解し, 可視・紫外吸収スペクトルを測定した. 結果を図 1 に示した. 測

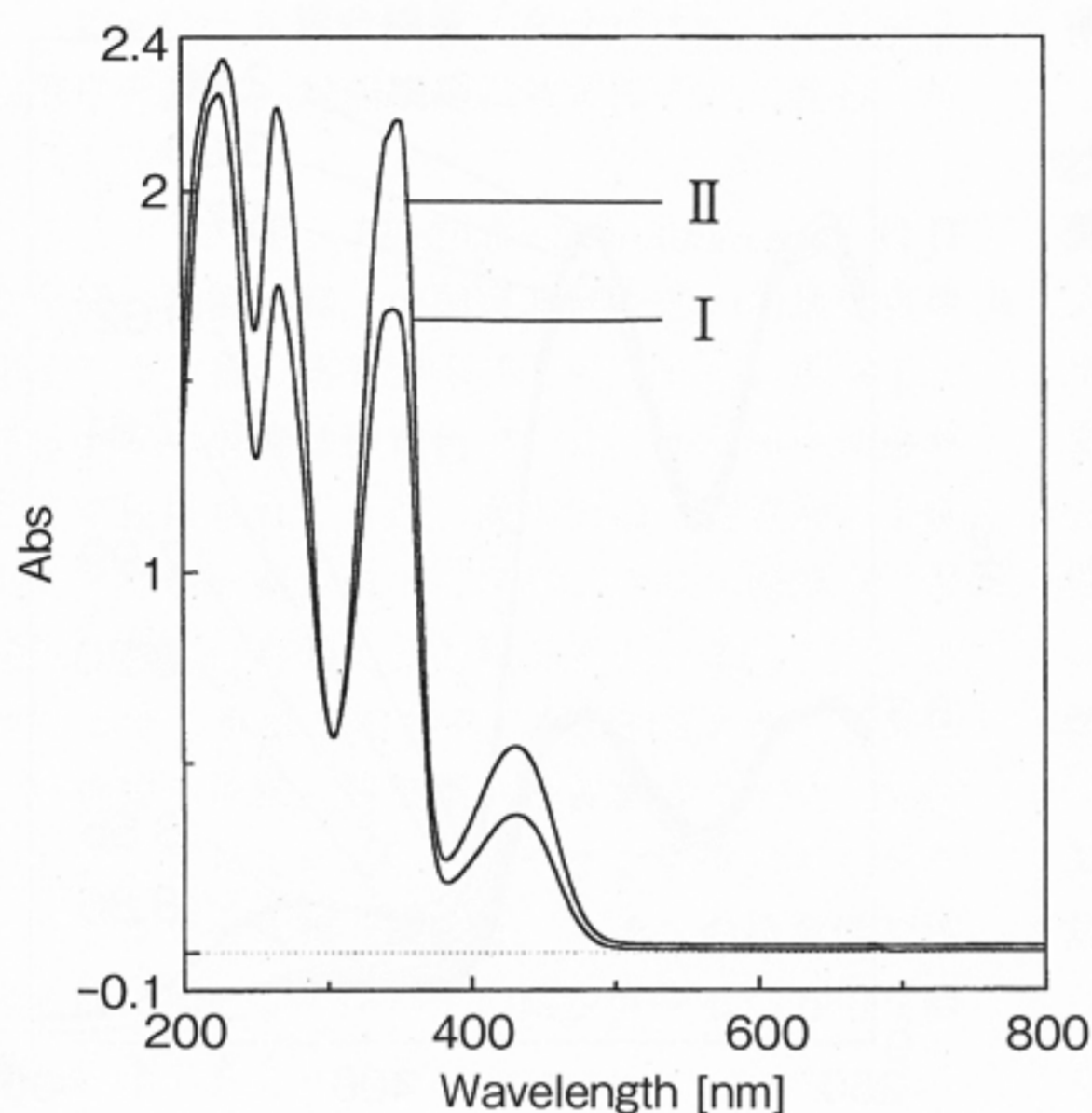


図2 展開されたキハダ染料とベルベリンのエタノール溶液の紫外・可視吸スペクトル
(I:キハダ, II:ベルベリン塩)

定は酸性～中性領域近傍 (pH2.96 - pH6.62) と中性～弱アルカリ域 (pH7.61 - pH8.86) に分けて行なった。酸性～中性領域近傍においては、吸収ピークは3個所見られ、溶液のpHによるピーク波長の違いはほとんど無く、ピーク波長 (nm) は264, 334, 421nmであった。中性～弱アルカリ域では、吸収ピークは長波長シフトし、380nm近辺の吸収が増加して黄色が増し、421nmの吸収ピークは消滅し赤色味は減少した。これらのことからキハダ染料は中性～弱アルカリ域で黄色を示すことが明らかとなり、以後の実験はpH8で行なうこととした。

3.2 キハダ染料の薄層クロマトグラフィーによる分析

キハダの色素とベルベリン塩酸塩 ($C_{20}H_{18}NO_4Cl \cdot xH_2O$) の水溶液を薄層クロマトグラフィー用スポットフィルムに添加し、展開後のスポットの移動率 R_f を求めた。スポットは一つしか現れず、その R_f 値の平均値は0.50で、ベルベリン塩酸塩のそれ (0.49) とほぼ同じ値が得られた。その後、分離した層をそぎとって、エタノール 1ml で抽

出した。抽出液を遠心分離し、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。両方の吸収スペクトル (図2) のピークを比較すると、どのピーク波長も両方でほぼ同じであった。したがって、キハダ染料はベルベリン (構造式を図3に示した) であることが確認できた⁹⁾。

3.3 キハダ染料による CR20 の染色

3.3.1 染色速度

CR20 に対するキハダ染料の染色速度を染料濃度 0.2g/l, pH8.04 において、35℃, 45℃および55℃で測定した。一例として、45℃の場合の K/S 値と染色時間の関係を図4に示した。45℃においては、染着は12時間で平衡に達した。他の温度における染色速度結果と併せて3.3.2以降の平衡染色時間を35℃, 45℃および55℃について、それぞれ42時間、21時間および21時間とした。

3.3.2 染浴 pH の影響

キハダ染料による CR20 の染色を浴 pH を変化 (pH2.96 - pH7.61) させて行い、染色した CR20 の K/S 値を測定した結果を図5に示した。

図5からわかるように、染浴 pH が高くなるほど、K/S 値は高くなった。キハダ染料の色素ベルベリンは水溶液中でカチオンであり、CR20 繊維中のキチン成分 (繊維製造中に加水分解されるので、脱アセチル化度は55%) のアミノ基がプロトン化していない方がより接近し易いからと考えられる。すなわち、キチン成分のアミノ基はその

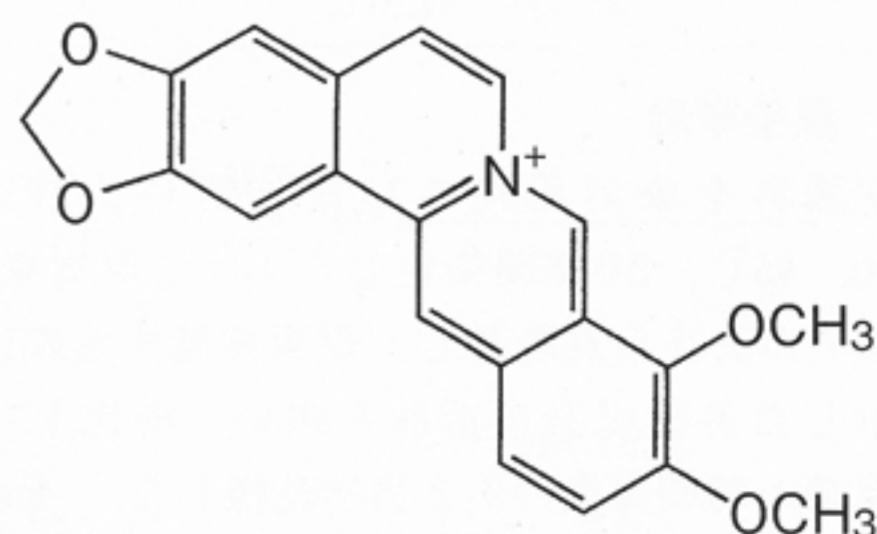


図3 ベルベリンの化学構造式

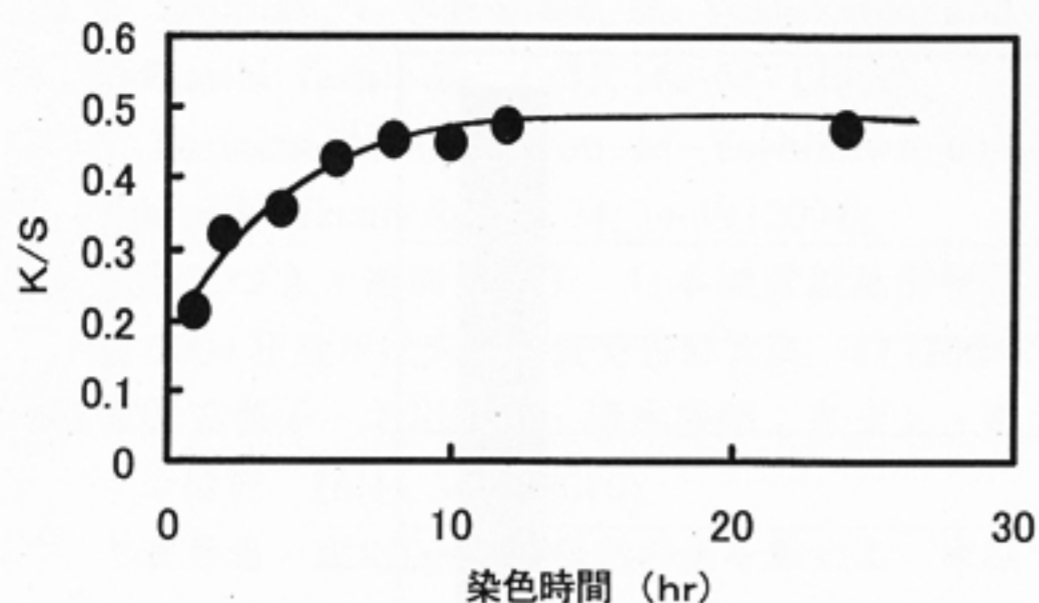


図4 キハダ染料による CR20 の染色速度 (染料濃度 0.2g/l, pH8.04, 染浴温度 45°C)

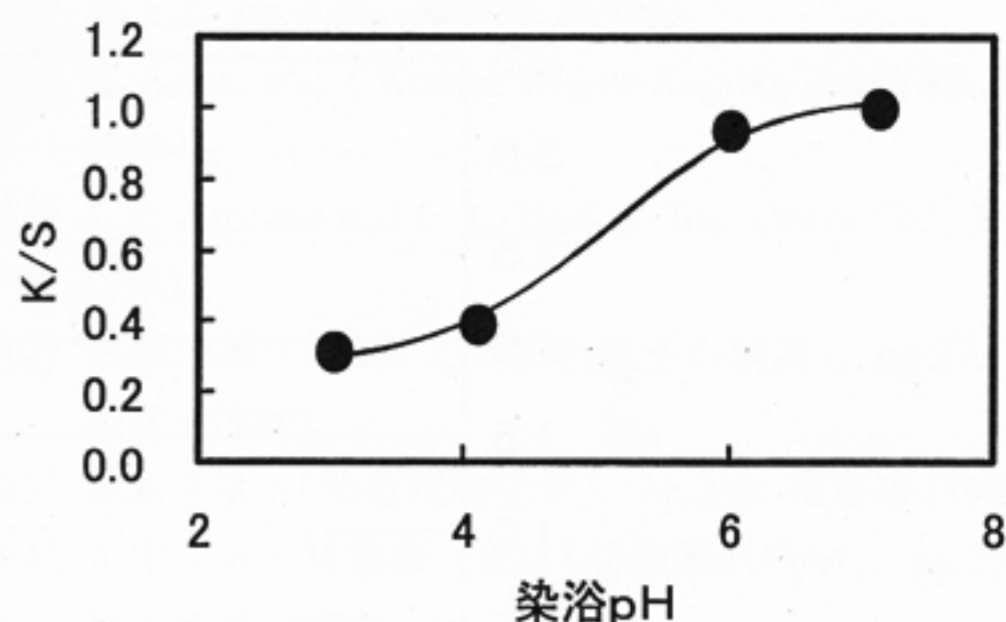


図5 キハダ染料による CR20 の染色に及ぼす染浴 pH の影響 (染料濃度 0.2g/l, 染浴温度 45°C, 21 時間)

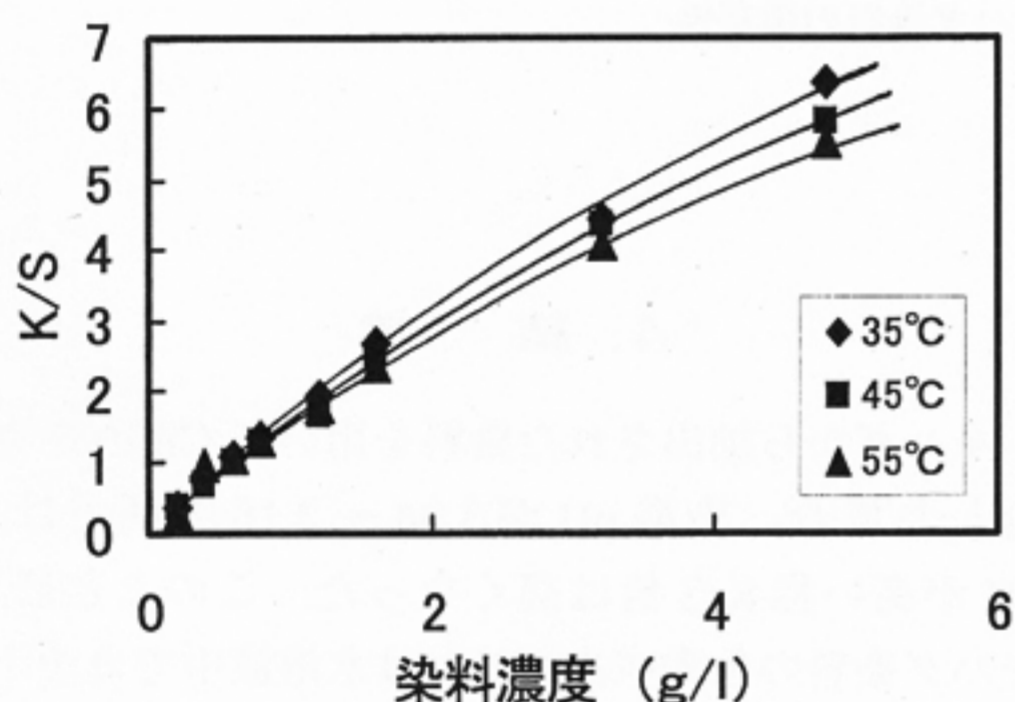


図6 キハダ染料による CR20 の染色に及ぼす染浴温度および染料濃度の影響

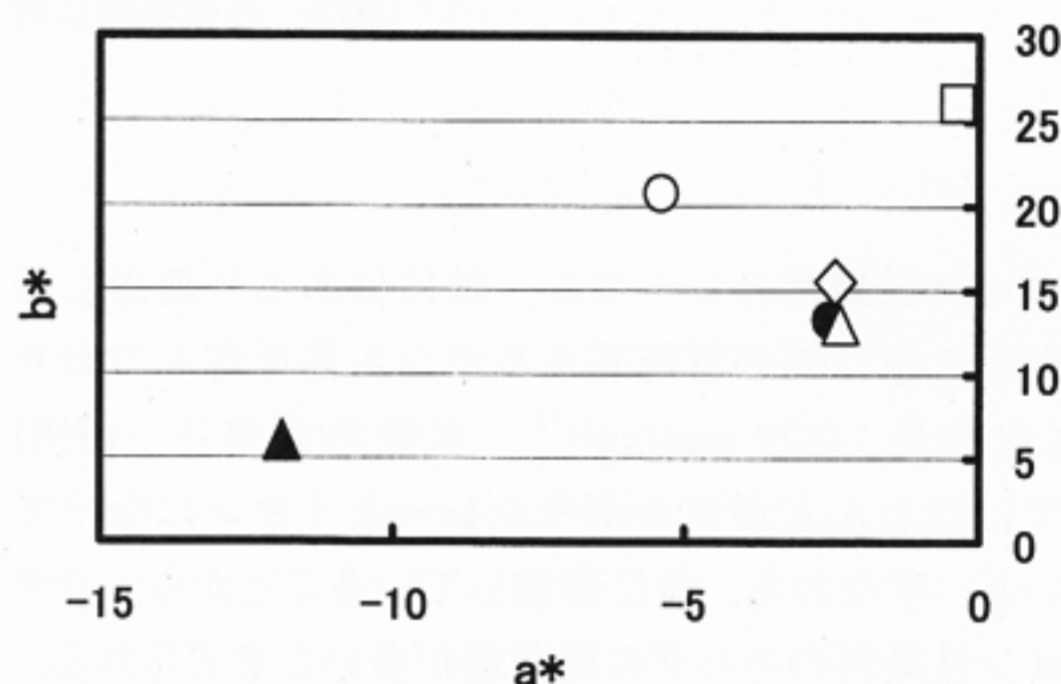


図7 無染色 CR20 を中心に見た染色後, 媒染した CR20 の a*b* のグラフ (○:無媒染, □:Fe, ▲:Cu, ◇:稲藁灰汁, ●:Sn, △:Al)

pKa を 6.3¹⁰⁾ とすると, pH4 では 99.5% がプロトン化しているのに対し, pH7 におけるプロトン化は僅か 16.7% であるので, pH7 の方が染着しやすいことになる。

3.3.3 染色温度および染料濃度の影響

染料濃度を増加させたときの K/S 値の変化を pH8.04, 一定染色温度 (35°C, 45°C, 55°C) で調べた結果を図 6 に示した。どの温度においても K/S 値は染料濃度の増加とともに、しだいに高くなっている。同一染浴濃度における K/S 値は低温ほど高い値となっており、染着は発熱反応であることを示している¹¹⁾。

3.4 媒染挙動

無媒染および後媒染した CR20 を多光源分光測

色計で測色して, L*a*b* 偏色判定のグラフを作成した。結果を図 7 に示した。

各種媒染剤の中では鉄媒染した場合は赤茶色で, キハダ染料独特の黄色からはかけ離れた色調となった。また, 銅媒染では銅イオンの青色が影響を与え, 青緑色をしている。稲藁灰汁, Sn, Al 媒染は似た色相を示した。稲藁灰汁には金属イオン成分 (Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺ など¹²⁾) が含まれているので, 色相に影響を与えたと考えられる。

3.5 各種繊維に対する染色性

各種繊維をキハダ染料で染色し, K/S 値を求めた結果を図 8 に示した。図 8 から, タンパク質繊維である絹にもっとも良く染着することがわかる。次に染着し易いのはクラビオン繊維で, セル

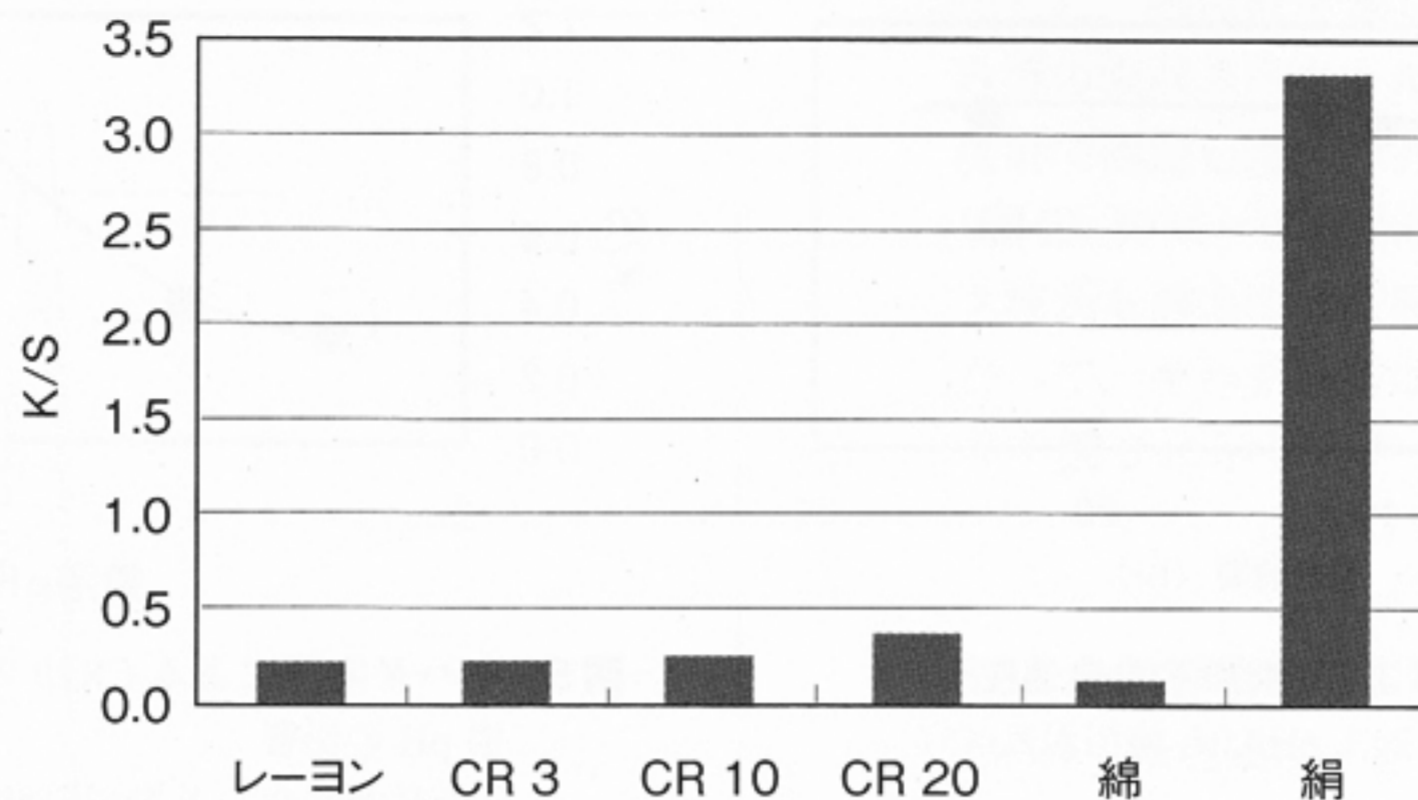


図8 各種繊維に対するキハダ染料の染着性

ローズ系繊維のレーヨン、綿にはあまり染着しない。これは絹が官能基カルボシル基を含んでおり(含有量: 0.29 mol/kg¹³⁾、本染色条件下 (pH8) ではほとんどがカルボキシレートイオンになっている。すなわち、負に帯電していることから、カチオン性染料のキハダの染着量が多いと考えられる。

ベルベリンの化学構造式をみると、強い水素結合形成能をもつ官能基を持っていないので、アニオン性基を含まないその他の繊維との主な相互作用は疎水性結合であると考えられる。セルロース繊維であるレーヨンと綿との違いは結晶化度の違いであり、結晶化度が低い(40%¹⁴⁾)レーヨンの方が、結晶化度の高い(70%¹⁴⁾)綿より染まり易いことになる。また、脱アセチル化度から求めたクラビオン繊維のアミノ基含有量と酸性染料の平衡染着量から求めたそれとほぼ一致する³⁾ことから、クラビオン繊維中のキチン部分は非晶領域にあると考えられる。キチン含有量が増加すると、染料が侵入できる非晶領域も増加し、従って染着量が多くなる。最もキチン含有量が少ないCR3でさえ、レーヨンの場合のK/S値を上回る。そしてキチン含有量の増加とともにK/S値が高くなる。このとき、キチン成分の遊離アミノ基の影響よりもアセチルアミノ基と染料の芳香環との疎水性相互作用の効果の方が有効に働いていると考える。すなわち、基質の疎水性の増加が染料の染着量の増加をもたらす¹⁵⁾。

4. 結 論

キハダから抽出された染料を用いてCR20を染色した場合、染浴pHが3.04～7.16の間では、pHが高い程K/S値は高くなった。このことは、キハダ染料の色素ベルベリンは水溶液中でカチオンであり、CR20繊維中のキチンのアミノ基がプロトン化していない方が色素の接近がしやすいからと考えられる。鉄媒染した場合は赤茶色で、キハダ染料独特の黄色からはかけ離れた色調となった。また、銅媒染では銅イオンの青色が影響を与え、青緑色を呈した。稲藁灰汁、Sn、Al媒染は似た色相を示した。稲藁灰汁には金属イオン成分(Fe³⁺、Al³⁺、Mn²⁺など)が含まれているので、色相に影響を与えたと考えられる。キハダ染料の染着量は、絹>CR20>CR10>CR3>レーヨン>綿の順に多く、クラビオン繊維の場合はキチン含有量の増加と共に染着量が多くなった。(CR10はキチン10%、セルロース90%を含んだもので、CR3はキチン3%、セルロース97%を含んだものである)

引用文献

- 1) キチン・キトサン研究会編:「最後のバイオマス キチン、キトサン」, 技報堂出版(1990).
- 2) キチン・キトサン研究会編:「キチン、キトサンの応用」, 技報堂出版(1990).

- 3) Y. Shimizu, T. Nakajima, M. Yoshikawa, and T. Takagishi: *Textile Res. J.*, **72**, 563-567 (2002).
- 4) Y. Shimizu, M. Dohmyou, M. Yoshikawa, and T. Takagishi: *Textile Res. J.*, **74**, 34-38 (2004).
- 5) 土橋はづき・道明美保子: 日本繊維製品消費科学会 2004 年度年次大会研究発表要旨集, **47** (2004).
- 6) 道明美保子・下川綾子・清水慶昭: キチン・キトサン研究, **16(1)**, 3-10 (2010).
- 7) 吉岡秀雄・福田伝士: 「自然の色を染める 家庭でできる植物染め」, pp. 23, 紫紅社 (2001).
- 8) 近藤一夫・浅見薄三・石川信延男・ト部澄子・山本晃久: 「染色の科学」, pp. 22-23, 建帛社 (1992).
- 9) 林 孝三編: 「増訂 植物色素-実験・研究の手引き」, pp. 420, 養賢堂 (1991).
- 10) K. Arata, and T Komai, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 796 (1969).
- 11) J. R. Aspland and C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Col.*, **77**, 9 (1961).
- 12) 木村光雄: 「伝統工芸染色技法の解説」, pp.27, 色染社 (1990).
- 13) 黒木宣彦: 「染色理論化学」, pp.296, 横書店 (1969).
- 14) 相宅省吾・村岡雍一郎: 「新繊維原料学」, pp.259, 相川書房 (1978).
- 15) Y. Shimizu, S. Tanigawa, Y. Saito, and T. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2423-2428 (2005).



道明 美保子 (Mihoko Dohmyou)

1973 年 日本女子大学家政学部卒業
 1974 年 滋賀県立短期大学家政部 助手
 1994 年 博士 (工学) 大阪府立大学
 1995 年 滋賀県立短期大学家政部 講師
 1996 年 滋賀県立大学人間文化学部 講師
 2004 年 滋賀県立大学人間文化学部 (助教授) 准教授