

天然染料による簡便染色法とそれによる
カラートライアングルの作成

道明美保子^{1*}, 有賀薫¹, 横山早美², 清水慶昭³, 木村光雄⁴

(¹ 滋賀県立大学人間文化学部, ² 聖母女学院短期大学, ³ 元・滋賀県立大学工学部, ⁴ 元・神戸女子大学)

日本家政学会誌

Vol. 62 No. 3 189 ~ 195 (2011)

天然染料による簡便染色法とそれによる カラートライアングルの作成

道明美保子^{1*}, 有賀薫¹, 横山早美², 清水慶昭³, 木村光雄⁴

(¹滋賀県立大学人間文化学部, ²聖母女学院短期大学, ³元・滋賀県立大学工学部, ⁴元・神戸女子大学)

原稿受付 平成 22 年 6 月 25 日; 原稿受理 平成 22 年 11 月 6 日

A Simplified Method of Dyeing with Natural Dyes and the Preparation of a Color Triangle Using this Method

Mihoko DOUMYOU^{1*}, Kaoru ARUGA¹, Hayami YOKOYAMA²,
Yoshiaki SHIMIZU³, Mitsuo KIMURA⁴

¹*School of Human Culture, University of Shiga Prefecture, Shiga 522-8533*

²*Seibo Jogakuin Junior College, Kyoto, 612-0878*

³*Formerly School of Engineering, University of Shiga Prefecture, Shiga, 522-8533*

⁴*Formerly Kobe Women's University, Hyogo, 662-8505*

The Indian Madder tree and the Japanese Pagoda Tree were selected for use as a natural red dye and a natural yellow dye, respectively. A simplified method of dyeing with these dyes was tried in the following way: The material containing the coloring matter was ground into powder and extracted by water at 80°C. Silk fabric was then dyed with the residual material extract. In addition to these dyes, Gardenia Blue(GB) was used as a natural blue dye. The preparation of a color triangle was then attempted using these three dyes.

The extraction efficiency was remarkably promoted by breaking up the material containing the coloring matter. By combining the two natural dyes and GB, the color triangle was prepared successfully. Therefore, the dyeing of the pre-mordanted silk fabric and the cotton fabric treated with a cationic agent was possible to achieve in one step.

Keywords : natural dyes 天然染料, simplified method of dyeing 簡便染色法, color triangle カラー
トライアングル

1. 緒言

近年、資源の枯渇化などにより環境と安全に対する意識が高まる中で、天然染料を用いた染色は商品へ付加価値を高める方法として強い関心が持たれている。天然染料による染色は環境や人体への影響が少なく、また植物特有の複雑な色合いを表せるなどの特長がある。しかしながら、合成染料と比較すると次のような欠点があり、一定以上の普及を困難

にしている。

すなわち、天然染料は主に植物そのものを色材として利用するため、煮出しや手もみで染料を抽出する必要があるが、いずれも多くの時間と手間を要する。また混色する場合、合成染料は一度の染色で可能なのに対し、天然染料では抽出～染色のプロセスを何回か繰り返さなければならない、また、染料の利用効率も染料のみである合成染料と比べ、天然染料は色材の量に対し染料量が少ないという欠点がある。

* To whom correspondence should be addressed
E-mail : mdoumyou@shc.usp.ac.jp

そこで本報告では、これらの欠点を改善し、天然染料による染色を合成染料と同様なシステムで行うための基礎を確立することを目的とし、天然染料による染色の簡便化について検討した。また、天然染料の中から、赤・青・黄の3原色に近い色材を選び出し、これらを染色に用いることで、混色も一度の染色で可能になるかどうかを検討した。

2. 材料

(1) 染料

赤・青・黄のそれぞれの色材について、3原色に近いものを次のような理由で選んだ。その際、赤、黄に用いる色材の決定には、 $L^*a^*b^*$ 表色系とマンセル表色系を用いた。なお、 $L^*a^*b^*$ 値は分光測色計（スガ試験機株式会社製、型式MCS-IS-2DH）を用いて求めた。

1) 赤色素

赤色の代表的な天然色素として、西洋茜、インド茜、紅花、コチニールを用いた。各色材0.1gに純水100mLを加え、浴比は1:50で西洋茜、インド茜、コチニールの場合は90℃で、紅花の場合は0℃で30分染色した。それぞれの染色物のマンセル表色系とクロマティネクス指数をTable 1に示した。また、Fig.1は各クロマティネクス指数が a^*b^* 色度図のどの位置に分布するかを示した。Fig.1より、西洋茜は赤色を示す線よりも b^* 軸（黄）方向に分布し、黄色味があった色であることを示している。また、コチニールは赤色

Table 1. Munsell renotation system and CIE $L^*a^*b^*$ value of dyed fabrics

Natural dyes	Munsell renotation system	L^*	a^*	b^*
Madder	7.5R 5/12	59.33	33.66	21.30
India Madder	5R 4/12	51.67	32.12	14.28
Cochineal	5RP 4/10	47.99	27.88	6.35
Safflower	5R 6/12	78.74	31.66	9.90

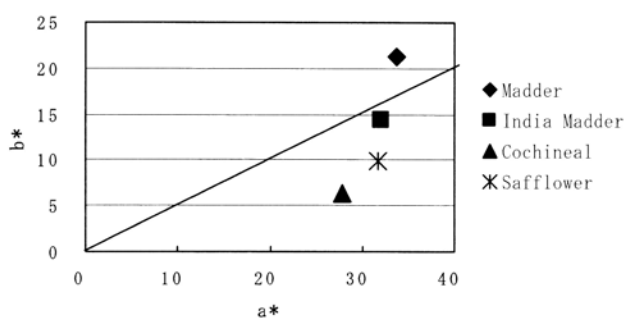


Fig.1. a^*b^* chromaticity diagram for red color dyes

を示す線²⁾よりも下部に位置し、赤紫に近い色であることを示している。これらのことはマンセル表色系の値からも明らかである。紅花は西洋茜、コチニールと比較すると赤に近いが、染まりが悪く、また染色方法がアルカリ水溶液で抽出した後、酸を加え弱酸性液にして染色するという特殊な方法であるため、染色方法を統一する必要のある本研究には適さない。それに対し、インド茜はFig. 1から、4種のうちで最も赤に近いことがわかる。以上の結果から、赤色染料としてインド茜を選んだ。

2) 黄色色素

黄色の天然染料であるエンジュ、カリヤス、オウレン、キハダの文献¹⁾中の色見本から、マンセル表色系とクロマティネクス指数を測定し、その結果をTable 2に示した。また、各クロマティネクス指数の a^*b^* 色度図における分布をFig.2に示した。

Table 2 から、キハダの色相はYRで赤みがかった色を示している。カリヤスは5Yで黄を示しているが、彩度が6と比較的低い値である。Fig. 2を見ると、カリヤスの値は a^* 軸に近く、緑がかかった色であることを示している。黄色を示す b^* 軸に近いのはオウレンとエンジュであり、色見本ではいずれも鮮やかな黄色に染色できるが、入手しやすいエンジュを黄色染料に選んだ。

Table 2. Munsell renotation system and CIE $L^*a^*b^*$ value of dyed fabrics

Natural dyes	Munsell renotation system	L^*	a^*	b^*
Japanese Pagoda Tree	7.5Y 8/8	89.70	- 5.65	52.74
Eulalia	5Y 8/6	87.46	- 3.94	34.66
Goldthread	7.5Y 8/10	85.40	- 2.60	54.85
Amur Cork Tree	10YR 7/6	81.01	4.32	33.57

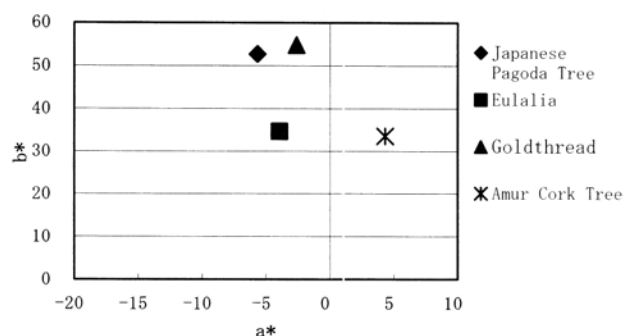


Fig.2. a^*b^* chromaticity diagram for yellow color dyes

3) 青色色素

青を染める天然染料には藍（蓼藍）、木藍（インド藍）、臭木等がある。しかしながら、藍および木藍は青色染料として代表的なものであるが、酸化還元反応を利用した特殊な染色方法を用いるため、染色方法を統一する必要のある本研究には適さない。一方、臭木は一般的な抽出、浸染方法で染色が可能であるが、薄青く、彩度も低く、入手も困難であるため、3原色の青として用いるには適さない。

そこで本研究では、天然植物着色料の一つであるガーデンブルー（略称GB、保土谷化学工業製）を用いることにした。GBは梔子（アカネ科）の果実に含まれるゲニピンの酵素処理によって得られる青色食用色素で、その構造式をFig.3に示した。

(2) 試験布

試験布にはセルロース系繊維として木綿平織白布（中尾フィルター製染色試験布）、タンパク質繊維として絹羽二重（色染社製染色試験布）を用いた。試験布は1g/Lの非イオン界面活性剤ノイゲンHC（第一工業製薬株式会社製）を用いて、浴比1:100、80℃で30分間洗浄後、イオン交換後蒸留水した水（以後、純水と称する）でふり洗い1分間を4回繰り返した。

1) 木綿布のカチオン化処理

カチオン化剤としてジアルキルジメチルアンモニウム系カチオン性高分子（分子量約20万、里田化工製、以下M11と略称する）を用いた。M11の基本的な化学構造式をFig.4に示した。木綿布をM11（10g/L）と水酸化ナトリウム（2.0g/L）を用い、浴比1:50、80℃で30分間処理後水洗した。

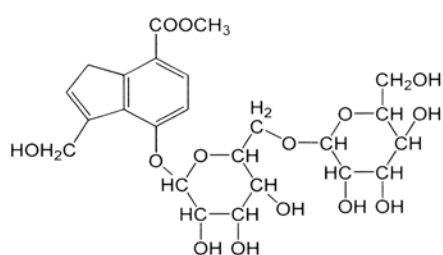


Fig.3. Chemical structure of Gardenian Blue (GB)

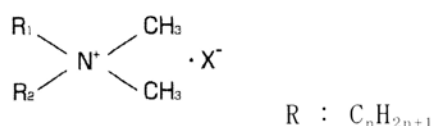


Fig.4. Basic chemical structure of M11

(3) 媒染剤

媒染剤には、可溶性酢酸アルミニウム（ナカライテスク株式会社製）の0.2%水溶液を用いた。

3. 方法

(1) 色材の粉碎

インド茜とエンジュは粉碎机（パナソニック製ファイバーミキサーMX-X58-SW型）と乳鉢を用いて粉碎し、ステンレスふるい（アスワン製）に通した。このとき用いたふるいの目開きは45, 75, 125, 250, 500, 1000 μmの6種類である。

(2) 吸収スペクトル曲線

各色材0.1gに純水（pH5.62）100mLを加え、80℃で60分間抽出した。得られた染料溶液をインド茜はそのまま、エンジュとGBは10倍に希釈し、抽出溶液を遠心分離機（サクマ製マルサン式遠心機SL-IV型）で1分間遠心分離し、得られた上澄み液の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）を用いて200～900nmにおいて測定した。測定結果から染料の最大吸収波長を検出した。

(3) 抽出時間

粉碎したインド茜色材0.1gに純水100mLを加え、80℃で振盪させながら15, 30, 60, 120分抽出し、抽出溶液を遠心分離し、得られた上澄み液の吸光度を測定した。

(4) 色材の微細化が色素の抽出に及ぼす影響

各種粉碎した色材を60分間抽出し、抽出液の吸光度から染料の微細化が色素の抽出に及ぼす影響を検討した。

(5) 染色

1) 染料の微細化が絹布の染着性に与える影響の検討

(1)に示した方法で粉碎後、6種類のふるいでふるい分けしたそれぞれ色材の濃度をインド茜は20%, 100% o.w.f、エンジュは20% o.w.fで、それぞれ浴比1:300、80℃で絹布を60分間染色した。媒染は中媒染（染色後媒染し、さらに染色布を染液に戻し染色する）の方法をとった。染色物の分光反射率を分光測色計で測定し、その分光反射率からK/S値を算出した。

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

K : 光吸収係数

S : 光散乱係数

λ : 染料の最大吸収を示す波長

R_λ : 波長 λ における分光反射率 / 100

r_λ : 波長 λ における未染色布の分光反射率 / 100

2) 媒染方法の検討

媒染方法には、一般的に用いられる後媒染の他に、先媒染、中媒染などがあるが、これらの中で比較的色濃く染着できると考えられる中媒染と先媒染とを比較した。染色条件は

インド茜, エンジュ, GBともに, 染料濃度 200% o.w.f, 浴比 1 : 300, 80℃とした. また抽出時間は, 60 分間とした. 媒染剤として酢酸アルミニウム 0.2%水溶液を用い, 浴比 1 : 300 で, 中媒染は染色後 10 分間媒染し, 再び染液に戻し 80℃で 5 分間染色した. 先媒染は染色前に 10 分間媒染した後染色し, 再び 10 分間媒染した.

(6) カラートライアングル

1) 染料濃度

各染料についてカラートライアングル作成に用いる赤・青・黄の 3 原色の染料濃度を検討した. インド茜およびエンジュは目開き 45nm のふるいを通した染料を, GB は市販色素をそのまま用いた.

先媒染した絹布を染料濃度を変化 (20% ~ 250% o.w.f) させて, 浴比 1 : 300, 80℃で 60 分間染色し, 染着性を比較した.

2) カラートライアングルの作成

試験布を酢酸アルミニウム 0.2% 水溶液を用い, 浴比 1:300 で 10 分間先媒染した後, 1) で得られた各染料の最適染料濃度を原液とし, Table 3 に示した染料配合比率で, 浴比 1:300, 80℃で 60 分間染色し, 再び 10 分間媒染して得られた染色布でカラートライアングルを作成した. 各色の色番号を Fig.5 に示した.

4. 結果と考察

(1) 吸収スペクトル曲線

Fig. 6 に示した各染料の吸収スペクトル曲線から最大吸

Table 3. The mixing rate of three dyes (R : India Madder, B : GB, Y : Japanese Pagoda Tree)

Dyeing run	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
R	4	3	2	1	0	3	2	1	0	2	1	0	1	0	0
B	0	1	2	3	4	0	1	2	3	0	1	2	0	1	0
Y	0	0	0	0	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4

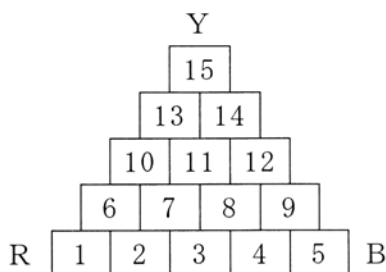


Fig.5. Number of color on color triangle (Y : Yellow, R : Red, B : Blue)

収波長を検出した結果, インド茜は 460nm, エンジュは 360nm, GB は 600nm であった.

(2) 抽出時間の決定

Fig.7 にインド茜の場合の抽出時間による抽出液の吸光度の変化をふるい目開き 1000μm を通過した色材微粉末を用いた場合の例で示した.

この結果から, インド茜の染色では抽出時間を 60 分とした. なお, エンジュと GB の場合も抽出時間は 60 分とした.

(3) 微細化が色素の抽出に及ぼす影響

Fig.8 にインド茜のふるいの目開きの違いによる 60 分後の抽出液の吸光度の違いを示した. ふるいの目開きが大きくなるに従い, すなわち色材粒子が大きくなるにつれて抽出液吸光度が低いことを示している.

このことから, 微細化は明らかに色素の抽出効率を高める効果があると考えられる.

(4) 微細化が絹布の染着性に及ぼす影響

微細化した色材を用い, エンジュは色材濃度 20% o.w.f, インド茜は色材濃度 100% o.w.f で, それぞれ浴比 1:300, 80℃で 60 分間絹布を染色し, 染色布の K/S 値を測定した

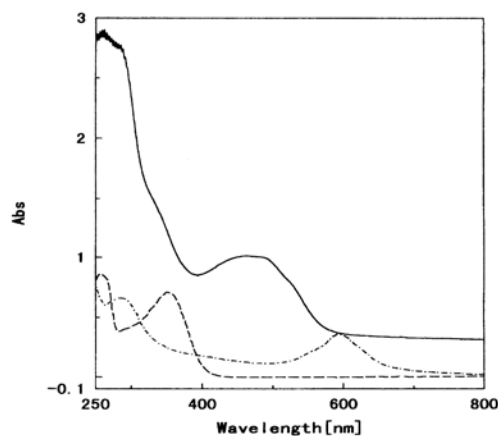


Fig.6. UV-Vis absorption spectra. (— : India Madder, ... : Japanese Pagoda Tree, - · - : GB)

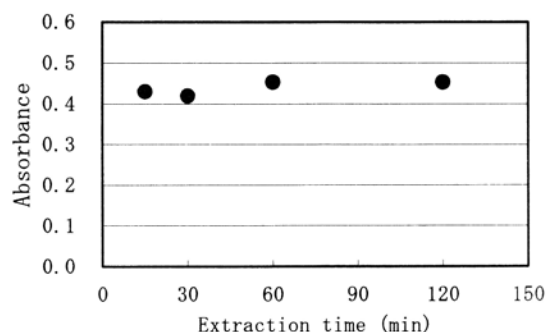


Fig.7. The relationship between extraction time and Absorbance

結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示した。なお、媒染は中媒染法である。

染色物の濃度を表す K/S 値は、エンジュ・インド茜ともに、色材粒子が細かいほど大きくなった。

(5) 媒染方法の検討

インド茜、エンジュ、GB を用い、それぞれ色材濃度 200% o.w.f.、中媒染と先媒染で絹布を媒染し、染色した後の染色布の K/S 値を Fig.11 に示した。

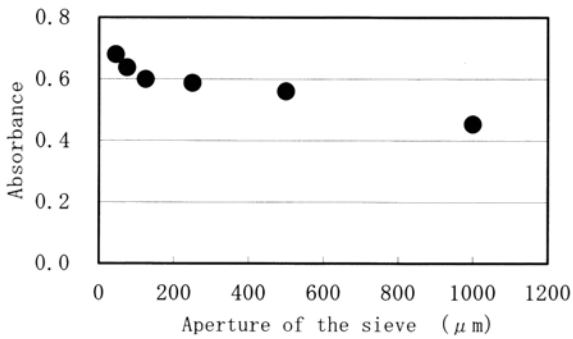


Fig.8. The relationship the aperture of the sieve and absorbance of the extract

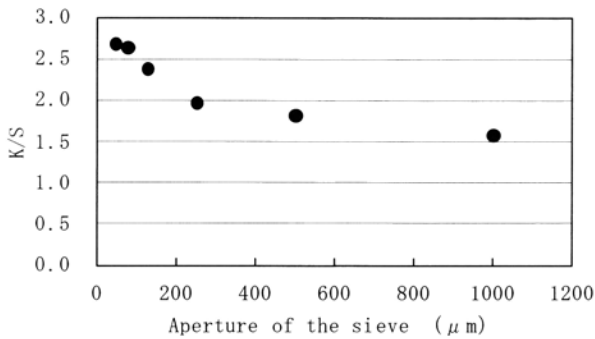


Fig.9. The relationship between the aperture of the sieve and K/S values of silk fabric dyed by Japanese Pagoda Tree

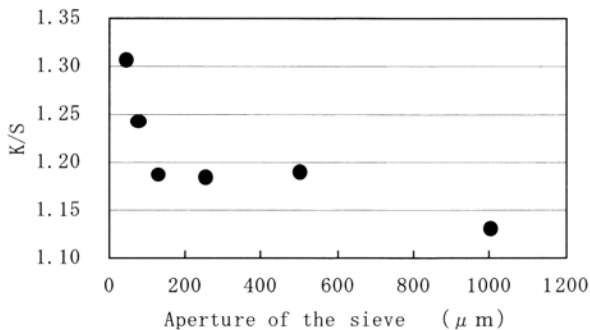


Fig.10. The relationship between the aperture of the sieve and K/S values of silk fabric dyed by India Madder

インド茜と GB には先媒染が適しており、エンジュのみ中媒染が適していた。本研究では媒染方法を統一するため、3色をより平均的な濃度に染めることのできる先媒染の方法をとった。

(6) カラートライアングルの作成

1) 染料濃度の検討

各色材は含まれる色素量が異なるため、カラートライアングル作成に用いる赤・黄・青の単色の染料濃度を染色物のマンセル表色系と目視から検討した結果、対繊維重量がインド茜は 240%、エンジュは 150%、GB は 200% の場合が最も 3 原色に近いと判断した。

2) 絹布および綿布染色

先媒染の手法をとり、絹布およびカチオン化処理木綿を 1) に示した染料濃度で、浴比 1:300、80℃で 60 分間染色した。Fig.12, 13 に絹布、綿布の染色布のカラートライアングルの、Table 4 に各染色布のマンセル表色系および a*b* 値、Fig. 14 にこれら染色布の a*b* 色度図を示した。

その結果、全 15 色をむらなく染めることができ、微細化した 3 色の染料によって多様な色を得られることが明らかとなった。しかし、綿の方が若干濃色に染まるとともに、絹布とは色相にも違いがみられた。木綿繊維中ではカチオン化剤との相互作用のため、天然染料の吸収スペクトルが変化するためと考えられる。

Fig.14 の a*b* 値は、絹布の場合に比べ、木綿布の場合は全体に赤色方向へ移動している。すなわち、カチオン化処理は特に黄色染料（エンジュ）の吸収スペクトルへの影響が大きいいため、3 色の染料によって染色した木綿の色相を若干赤色方向へ移動させると考えられる。また、Fig.15 は純水中 (pH5.62) とカチオン化剤存在下 (pH12.0) のエンジュの紫外・可視吸収スペクトルを示すが、純水中の吸収ピークはカチオン化剤が存在すると、長波長シフトすることからも裏付けられた。

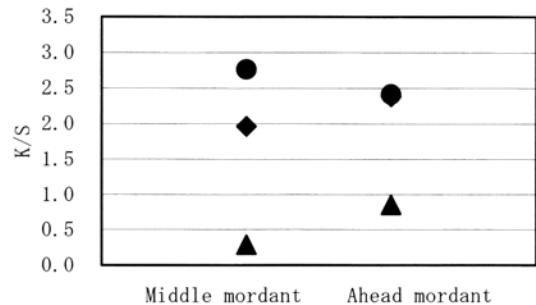


Fig.11. The relationship between the mordanting methods and K/S values (◆ : India Madder, ● : Japanese Pagoda Tree, ▲ : GB)

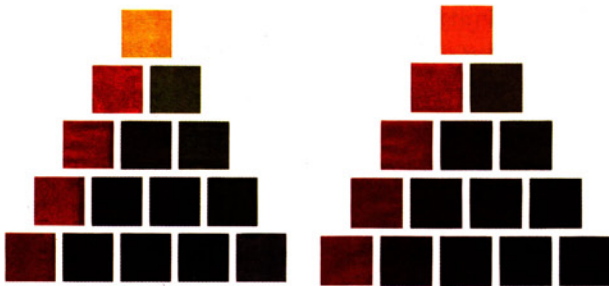


Fig.12. Color triangle of dyed silk fabrics



Fig.13. Color triangle of dyed cotton fabrics

以上より、カチオン化処理は染料の本来の色相や彩度を変化させることが明らかになった。しかし、染色物の実際の色については、各色の印象を変えてしまうほどの影響はみられなかったため、濃色染めは可能であると考え。

5. 結論

染料を微細化することにより、抽出効率を向上させることが明らかになった。これは抽出時間の短縮が可能になったこ

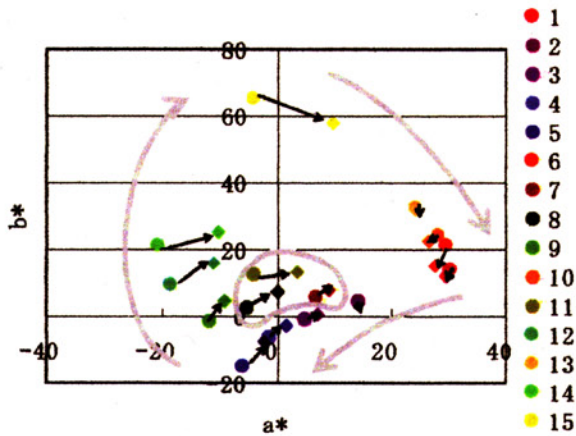


Fig.14. a^*b^* chromaticity diagram on color triangle (●: silk, ◆: cotton, 1~15: dyeing run)

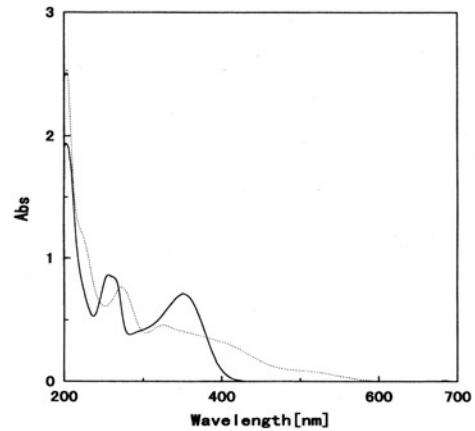


Fig.15. Absorption spectra of the extract from Japanese Pagoda Tree (—: in distilled water (pH5.62), ---: in cationic solution (pH12.0))

Table 4. Munsell renotation system and a^*b^* value of dyed silk and cotton fabrics on color triangle

Dyeing run	Munsell renotation system	Silk		cotton		
		a^*	b^*	Munsell renotation system	a^*	b^*
1	5R 4/ 2	30.21	14.15	5R 4/10	29.53	11.98
2	2.5R 3/ 6	13.95	4.94	10RP 3/ 6	14.04	4.30
3	7.5RP 3/ 2	4.66	-0.35	7.5RP 3/ 3	6.98	0.73
4	2.5PB 3/ 2	-1.20	-5.84	2.5P 3/ 1	1.75	-2.34
5	10B 4/ 6	-5.88	-14.41	2.5PB 3/ 3	-1.97	-7.12
6	7.5R 5/12	29.72	21.09	5R 4/10	27.82	15.54
7	10R 3/ 3	6.92	6.29	7.5R 4/ 4	9.16	8.22
8	10GY 3/ 1	-5.13	2.62	7.5YR 4/ 1	0.15	7.40
9	5BG 4/ 4	-11.95	-1.34	7.5G 3/ 3	-9.02	4.73
10	10R 5/12	28.07	24.99	7.5R 5/10	26.64	22.66
11	7.5Y 4/13	-4.23	12.45	7.5YR 4/ 3	3.68	13.47
12	2.5G 4/ 6	-18.22	9.25	7.5GY 4/ 4	-11.02	15.96
13	2.5YR 6/12	24.03	32.69	2.5YR 5/10	24.07	31.86
14	7.5GY 5/ 8	-20.75	21.47	2.5GY 5/ 6	-10.08	25.50
15	7.5Y 8/12	-4.12	65.49	2.5Y 7/12	9.82	57.74

とを意味する。またカラートライアングルの結果より、3色の組み合わせによって多様な色が一度の染色で染めることが可能になった。抽出時間、媒染などの染色方法が統一できるため、混色の場合でも単色と同様の方法で染色することが可能である。今回は原色に近い色を使用した。それぞれ他の染料に換えることによって、異なるトーンのカラートライアングルを作成することも可能である。

本実験で用いた赤色および黄色の天然色材の微細化は媒

染型天然染料の利便性を向上させることが明らかとなり、天然染料の利用が広まることが期待できる。

引用文献

- 1) 山崎青樹. “草木染め染料植物図鑑”. 美術出版社, 2000, p.44, 66, 46, 78
- 2) 平井敏夫. “はかるシリーズ 色をはかる”, 日本規格協会, 83 (1991)