

《温故知新プロジェクト》

紅茶葉と直接染料で染色した綿布の染色堅ろう性

小林 泰子* 岩崎 潤子* 牟田 緑*

Color Fastness of Cotton Fabrics Dyed by Black Teas and a Direct Dye

Yasuko KOBAYASHI, Junko IWASAKI, and Midori MUTA

1. 緒 言

1856年に合成染料が出現するまでは、布の染色には身近な草木や貝殻虫などの天然染料を用いた染色が行われてきた。しかし、科学の発展に伴い、新しい化学繊維が製造され、それらの繊維を染める合成染料が次々と開発され、我々が着用する衣類の染色には合成染料が使用されるようになり、天然染料は供給量、堅ろう性などの点から、伝統工芸品や趣味の分野で用いられる程度になった。近年、身の回りに合成製品が溢れかえり、廃棄物質による環境汚染が問題となり、環境にやさしく、人にもやさしい、天然由来の素材が注目されるようになった。染料では天然染料が見直され、特に植物染料による染色では、合成染料では得られない自然な味わいのある中間色が得られ、身近な植物を用いた草木染めが行われるようになった。また、緑茶、柿渋などに含まれるタンニンには消臭・抗菌作用^{1),2)}があることもわかってきた。

これまでに、小林らは、カチオン処理した綿布を緑茶液で染色し、硫酸鉄や硫酸銅で後媒染し、幅広い色相を持つ緑茶染色布を作製し、媒染により染色堅ろう性が向上すること、緑茶のタンニンや媒染剤の銅によりアンモニアや酢酸に対して高い消臭性を持つことを報告した³⁾。さらに、世界三大紅茶と呼ばれるダージリン、ウバ、キーマンを用いて綿ブロードを染色し、茶葉の種類、染色、媒染方法の組み合わせにより様々な茶系の染色布を作製した。しかし、光やアルカリ汗に対する染色堅ろう度試験で、紅茶染色布の赤味が増した⁴⁾。そこで、攪拌により酸化させた紅茶葉抽出液で染色布を作製し、染色堅ろう性を検討した。ウバ、キーマン染色布は変色が比較的小さく、紅茶染色には発酵が進んだこれらの紅茶が適していることがわかった⁵⁾。さらに、緑茶に大葉を加えると赤味が増すことを利用し、予め紅茶抽出の段階で大葉を加えて赤味を増加させることを試みた。アッサム、ウバ、キーマンの紅茶葉にそれぞれ大葉2枚を加えた抽出液は色味が変化し、すべての染色布が作製段階で赤味が増した。大葉2枚を加えた染色布の効果は顕著とはいえないが、ウバ、キーマン染色布の変色が減

少した⁶⁾。

本研究では、環境に配慮し、限りがある天然染料での染色に、少量の合成染料で染色を重ねて、紅茶染色布の色味を保持し、かつ堅ろう性の高い染色布の作製を目的として検討を行った。

2. 実験方法

1) 試料

試料布として、シルケット加工綿ブロード40番((株)色染社)を浴比1:50、80℃のイオン交換水で30分間精練して用いた。

染料として、3種類の茶葉、アッサム((株)セレクトティーNH)、キーマン、ウバ(コリーネ(株))を用いた。アッサム茶葉は小さく刻まれたCTC製法、他の2種はオーソドックス製法で作られ、茶葉の大きさはアッサムが最も細かった。茶葉の大きさが染色液の色に関係しないことが認められたため、市販の茶葉を粉碎せず、そのまま使用した。

紅茶のカテキンは酵素重合し、テアフラビン(黄橙色素)、テアルビジン(赤褐色色素)へと変化し、さらにプロアントシアニン(縮合型タンニン)へと変化する⁷⁾⁻¹⁰⁾。これまでの染色堅ろう度試験で、光やアルカリによるテアフラビンからテアルビジンへの変化と考えられる赤味が増す染色布もあった。この現象を抑制するために、また堅ろう性の改善を試みるために、紅茶染色布に少量の合成染料での染色を重ねた。綿布の染色には反応染料が最適であるが、染色にアルカリが不可欠であるため、今回は直接染料を使用した。直接染料としては、Sirius Brown 3GN((株)田中直染料店)を用いた。後媒染剤として硫酸銅(Ⅱ)五水和物を用いた。

2) 染色方法

植物染料は綿繊維への染着性が低いため、カチオン前処理を行った。前処理剤として、カチオン界面活性剤KLC-1((株)田中直染料店)を用いた。80℃の湯にKLC-1を10 ml/L、ネオソーダ(水酸化ナトリウム水溶液、(株)田中直染料店)を15 ml/L加えたカチオン前処理液を作製した。

* 東京家政大学 (Tokyo Kasei University)

浴比1:40、80℃の前処理液に綿布を入れ、30分間処理し、50℃の湯ですすいだ。仕上げに、50℃の湯に80%酢酸を1 ml/L 加えた酢酸水溶液を作製し、浴比1:40に調製した酢酸水溶液にカチオン処理後の綿布を入れ、5分間中和処理し、流水中ですすぎ、自然乾燥させた。

茶葉の50倍量のイオン交換水に、布と同量の茶葉を入れたお茶パックを加え、HOT STIRRERで攪拌しながら90℃に昇温し10分間加熱した。その後、お茶パックを取り出し、15分間徐冷し、紅茶抽出液を得た。アッサム抽出液のpHは4.57であった。浴比1:50の抽出液に綿布を入れて、室温から90℃に昇温後30分間染色し、冷水中で15分間徐冷した。綿布を取りだし、流水中で十分にすすいだ後、ろ紙に挟み乾燥させた。

直接染料での染色は、染料0.10、0.25、0.50%o.w.f.、助剤として硫酸ナトリウム10%o.w.f.、浴比1:50で、染色液に紅茶染色布を室温から入れて90℃に昇温後30分間加熱し、流水中で十分にすすいだ後、ろ紙に挟み乾燥させた。

媒染処理は硫酸銅2%o.w.f.、浴比1:40、80℃で30分間行い、流水中で十分にすすいだ後、ろ紙に挟み乾燥させた。

得られた染色布の表記は、紅茶染色1回の場合には茶葉名、例えばアッサムとした。紅茶染色1回に直接染料(0.10、0.25、0.50%o.w.f.)で染色した場合は、茶葉名・直接染料・染料濃度の順に、例えばアッサム直0.50と略した。さらに、紅茶染色1回に直接染料0.50%o.w.f.で染色し銅媒染を行った場合は、茶葉名・直接染料・染料濃度・媒染剤の順に、例えばアッサム直0.50銅と略した。

3) 染色性

染色性は、染色布の表面反射率から求めたK/S値を指標とした。紫外可視分光光度計UV-2450((株)SHIMAZU製)を用いて、染色布の表面反射率(R)を測定し、(1)式からK/S値を求めた。

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

4) 染色堅ろう性

染色堅ろう性は、洗濯、耐光、汗、摩擦堅ろう度について評価した。

(1) 洗濯堅ろう度

洗濯に対する染色堅ろう度試験(JIS L 0844) A-2号に基づき行った。10 cm×4 cmの試験片の表面に、5 cm×4 cmの綿と毛の添付白布を隣合わせに並べて添付し、4辺を縫い複合試験片を作製した。0.5%のマルセル石鹼液100 mlと複合試験片を入れた試験ビンを洗濯試験機に取り付けて、50℃±2℃で30分間洗濯した。25℃±2℃の水

100 mlで1分間すすぎを2回繰り返した。試験片と添付白布が1つの短辺の縫い目だけで接触するように縫い糸をほどこいて乾燥させ、グレースケールで判定した。

(2) 耐光堅ろう度

紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験(JIS L 0842) 第1露光法に基づき行った。1 cm×6 cmの試験布を白厚紙に貼り付け、半分を黒ラシャ紙で覆い、試験ホルダーに取り付け、試験機にセットした。ブルースケール4級が標準退色する目安時間の20時間露光を行った。判定はブルースケールを用いた。

(3) 汗堅ろう度

汗に対する染色堅ろう度試験(JIS L 0848)に基づき行った。染色布を綿と毛の添付白布で挟み、短辺1辺を縫い、複合試験片を作製した。浴比1:50の酸性人工汗液(pH 5.5)またはアルカリ人工汗液(pH 8.0)をビーカーに入れ、複合片を30分間試験液に浸した。その後、試験液を良くしごき、硬質プラスチック板2枚の間にはさみ、汗試験機に取り付け、約12.5 kPaの圧力をかけ、37℃±2℃の乾燥機で4時間保持した。その後染色布を洗濯挟みで挟み自然乾燥し、グレースケールで判定した。

(4) 摩擦堅ろう度

摩擦に対する染色堅ろう度試験(JIS L 0849)に基づき行った。乾燥試験では試験片を試験台に、綿白布は摩擦子に取り付けた。2 Nの荷重で毎分30回往復で100回往復させた。湿潤試験では綿白布を水でぬらし100%の湿潤状態にした後、摩擦子に取り付け、試験片上を摩擦した。汚染用グレースケールで白綿布の汚染の度合いを判定した。

(5) 色差測定

染色堅ろう度試験での判定では、グレースケールやブルースケールを用いて目視で比較するため、判定者による評価の違い、試験布の濃色化による判定不能などの問題が起きた。そこで、カラーアナライザーC-2000((株)日立製作所)を用いて、(2)式より色差を求めた。

$$\text{色差} \Delta E^*_{ab} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、L*は明度、+a*は赤味、-a*は緑味、+b*は黄味、-b*は青味を表す。

変退色グレースケールの等級と色差の関係を表1に示す。市販されている衣料品の染色堅ろう度はメーカーによって異なるが、3級から4級程度の堅ろう度の製品が出回っている。従って表1より色差が3以下であれば、実用可能と考える。染色堅ろう度試験後の染色布の結果は1~5級のいずれかで記載し、濃色化した場合は5級(Str)と記号を付記する。濃色化も元の色が変化したことになるため、色差値を求めて3級と同じ3以下になる条件を検討した。

表1 各号色票の色差 (ΔE^*ab)¹¹⁾

色票	ΔE^*ab
5級	0 \pm 0.2
4-5級	0.8 \pm 0.2
4級	1.7 \pm 0.3
3-4級	2.5 \pm 0.35
3級	3.4 \pm 0.4

3. 結果と考察

1) 染色性

紅茶抽出液は、キーマン<ウバ<アッサムの順に濃色になった。紅茶抽出液の色の濃さにより、染色布の色味にも違いがみられ、目視では染色布も同様の順番で濃色に染まった。

図1に紅茶のみの染色布と0.50%o.w.f.の直接染料での染色を重ねた染色布のK/S値を示す。K/S値は、紅茶のみの染色布では最大値が波長300nm付近に見られ、キーマン<ウバ<アッサムの順であった。紅茶染色に0.50%o.w.f.の直接染料での染色を重ねた染色布の場合は、アッサム・キーマン<ウバの順に深色化した。目視での色合いとK/S値の結果より、紅茶染色布に0.50%o.w.f.の直接染料での染色を重ねると、深色化し色味も濃くなり、紅茶本来の色合いが失われた。したがって、直接染料を用いた重ね濃度は、0.50%o.w.fより低い濃度が良いと考える。

2) 染色堅ろう性

4種の染色堅ろう度試験を行い、グレースケールまたはブルースケールで染色布の変退色堅ろう度、白布の汚染堅ろう度を判定した。試験後の染色布の色相は、濃色になったものがあったため、 $L^*a^*b^*$ および ΔE^*ab を求めて評価した。

(1) 洗濯堅ろう度

洗濯堅ろう度は、変退色、汚染ともに4級以上が多かった。直接染料による染色を加えると、白綿布への汚染が目立った。これは直接染料を用いたことと、今回はソーピングを行っていないため、堅ろう性が低下したと考えられる。図2に3種の紅茶染色布の洗濯試験後の色差値を示す。 ΔL^* は3種の紅茶布ともマイナスで、明度が低下して暗くなり、 Δa^* および Δb^* もマイナスで緑味に加え青味を帯びた。結果として、 ΔE^*ab は約10から12で、ウバ<キーマン<アッサムの順で、わずかに濃色に染まったアッサムの変色が大きかった。紅茶成分のテアフラビンには、7員環のベンゾトロポロン環があり、紅茶の色と味を決めている。トロポロンに付いている-OHは、酸性では色が淡くなり、中性ではマイナス(-O⁻)に変化し紅褐色になる¹²⁾。このトロポロン色素の変化により、アルカリ液で

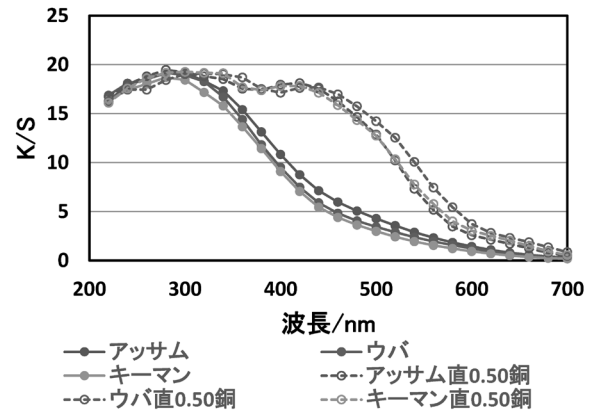


図1 紅茶染色布、紅茶+直接染料染色布のK/S値

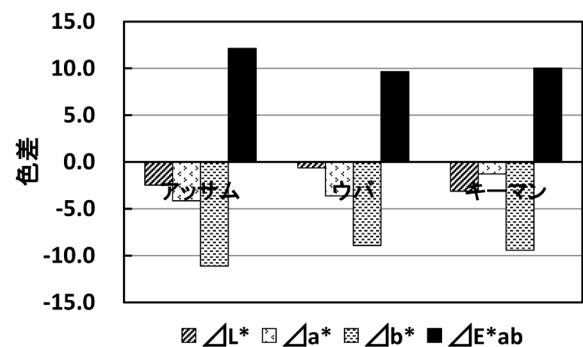


図2 紅茶染色布の洗濯試験後の色差値

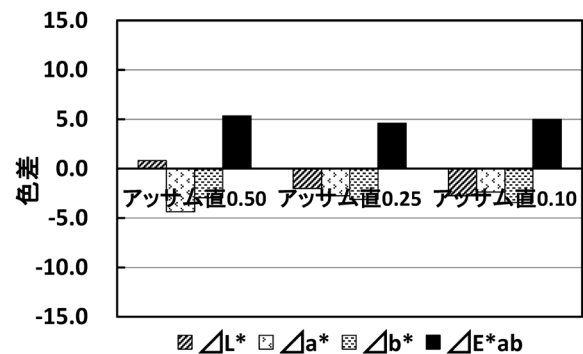


図3 アッサム紅茶+直接染料染色布の洗濯試験後の色差値

濃色になったと考える。図3に直接染料濃度を変えたアッサム染色布の洗濯試験後の色差値を示す。直接染料の濃度を変えても顕著な違いはみられず、 ΔE^*ab はいずれも約5となり、3以下にはならなかった。図4に紅茶+0.50%o.w.f.直接染料+銅媒染染色布の洗濯試験後の色差値を示す。アッサム染色布では、 ΔL^* はプラスで、明度がわずかに増加し明るくなり、 Δa^* と Δb^* はマイナスで、緑味に加えわずかに青味を帯びたが、 ΔE^*ab は2.3であった。ウバ染色布では、 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* ともにマイナスで、色味が濃くなったが、 ΔE^*ab は2.7であった。キーマン染色布では、 ΔL^* はプラスで、明度が増加し明るくなり、

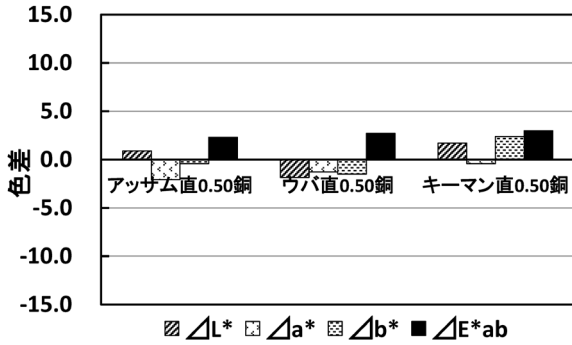


図4 紅茶+0.50% o.w.f. 直接染料+銅媒染染色布の洗濯試験後の色差値

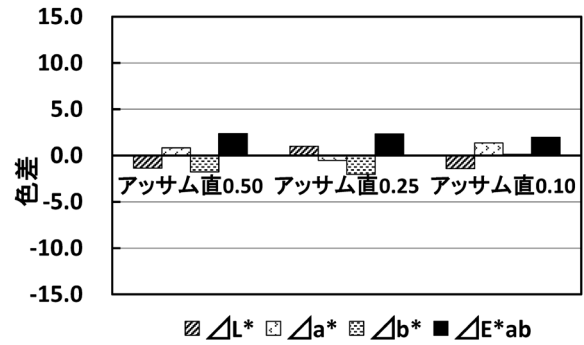


図6 アッサム紅茶+直接染料染色布の耐光試験後の色差値

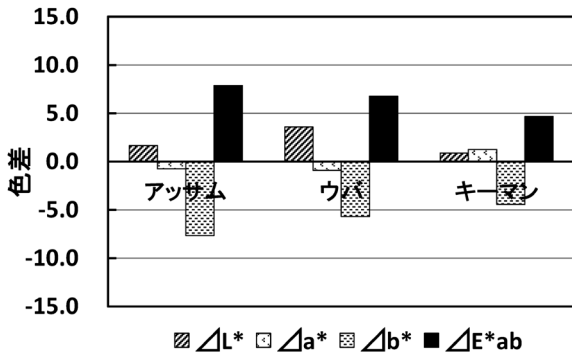


図5 紅茶染色布の耐光試験後の色差値

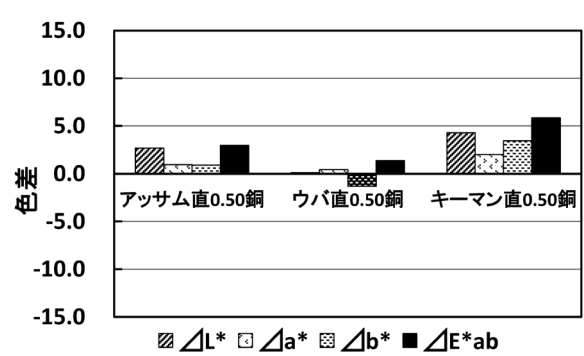


図7 紅茶+0.50% o.w.f. 直接染料+銅媒染染色布の耐光試験後の色差値

Δa* はマイナスでわずかに緑味を帯び、Δb* はプラスで黄味を帯びたが、ΔE*ab は2.9を示した。従って、ΔE*ab はアッサム<ウバ<キーマンの順に大きくなり、いずれも3より小さな値となり、紅茶染色に合成染料での染色+銅媒染を加えると実用可能な堅ろう性が得られることがわかった。さらに堅ろう性を高めるために、染色布のソーピング、洗濯試験での中性洗剤の使用が必要であると考え。

(2) 耐光堅ろう度

耐光試験後の染色布は、濃色化した。図5に3種の紅茶染色布の耐光試験後の色差値を示す。ΔL* は3種の紅茶布ともプラスで明度が増加し明るくなり、Δa* はアッサム、ウバがマイナスでわずかに緑味を帯び、キーマンはプラスでわずかに赤味を帯び、Δb* はすべてマイナスで青味変化が大きかった。結果として、ΔE*ab は、キーマン4.7<ウバ6.8<アッサム7.9の順に大きくなった。図6に直接染料濃度を変えたアッサム染色布の耐光試験後の色差値を示す。直接染料の濃度を変えると、染料濃度の減少に伴いΔE*ab は2.4、2.3、2.0と減少し、すべて3以下となった。図7に紅茶+0.50% o.w.f. 直接染料+銅媒染染色布の耐光試験後の色差値を示す。3種の染色布は明度が増加し、赤味が増して、ΔE*ab が増した。しかし、紅茶染色布に比較すると、直接染料で染色し媒染することで

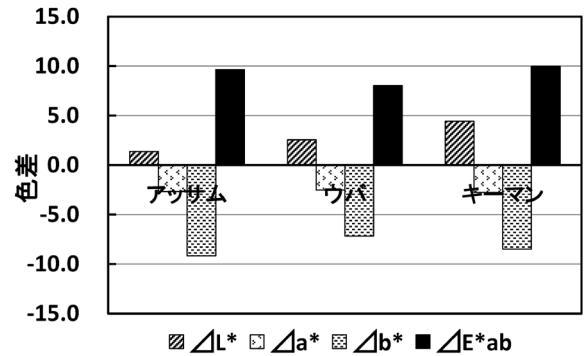


図8 紅茶染色布の酸性汗試験後の色差値

ΔE*ab は減少し、ウバ1.4<アッサム3.0<キーマン5.9となった。図6のアッサムの結果と比較すると、銅が紫外線によって酸化した可能性も考えられる。耐光試験でも、直接染料での染色を重ねることにより堅ろう性が改善できることがわかった。

(3) 酸性汗堅ろう度

酸性汗堅ろう度でも試験後の濃色化が見られた。図8に3種の紅茶染色布の酸性汗試験後の色差値を示す。ΔL* は3種の紅茶布ともプラスで明度が上昇し、Δa*、Δb* ともにマイナスを示し、緑味、特に青味が増した。ΔE*ab は、ウバ8.0<アッサム9.6<キーマン10.0の順で

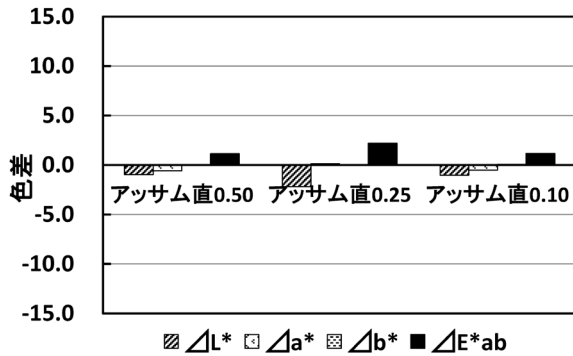


図9 アッサム紅茶+直接染料染色布の酸性汗試験後の色差値

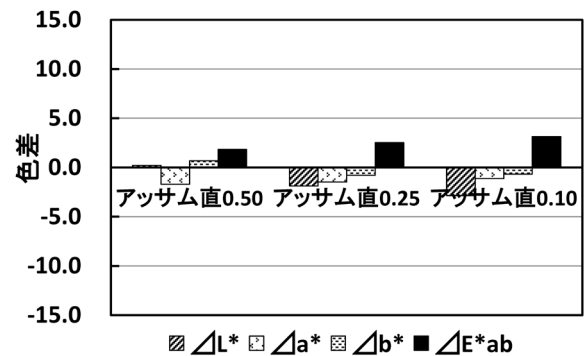


図12 アッサム紅茶+直接染料染色布のアルカリ汗試験後の色差値

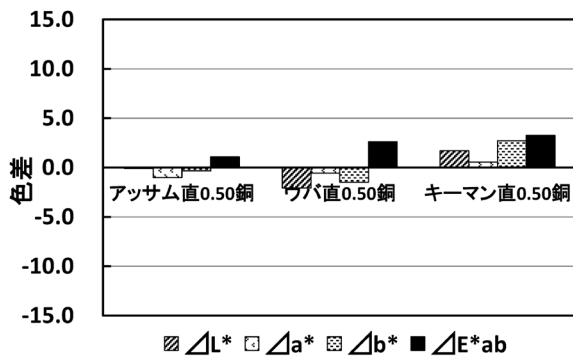


図10 紅茶+0.50% o.w.f. 直接染料+銅媒染染色布の酸性汗試験後の色差値

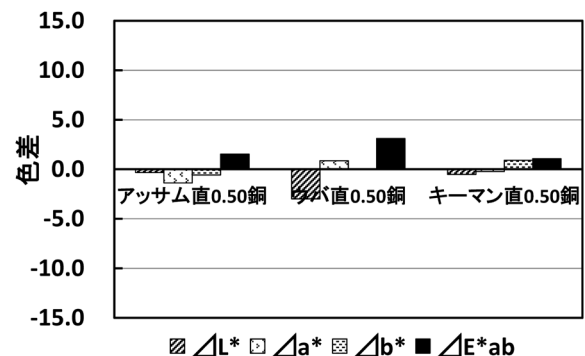


図13 紅茶+0.50% o.w.f. 直接染料+銅媒染染色布のアルカリ性汗試験後の色差値

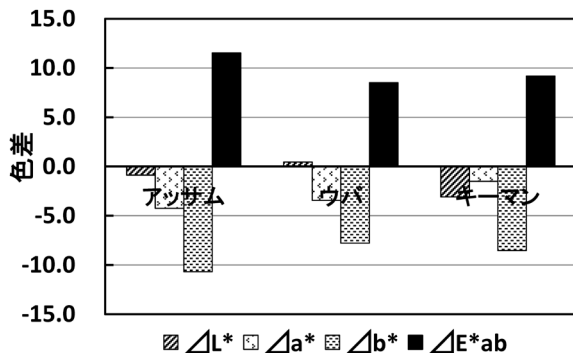


図11 紅茶染色布のアルカリ性汗試験後の色差値

3以上となった。図9に直接染料濃度を変えたアッサム染色布の酸性汗試験後の色差値を示す。直接染料を重ねると、 ΔE^*ab は1.1~2.2まで減少し、すべて3以下となった。図10に紅茶+0.50% o.w.f. 直接染料+銅媒染染色布の酸性汗試験後の色差値を示す。アッサムに比較し、ウバ、キーマンでは ΔE^*ab は大きかったが、それぞれ2.6、3.2で実用可能である。直接染料での染色を重ねると、紅茶染料の上に固着し、濃色化が抑制されると考える。

(4) アルカリ性汗堅ろう度

アルカリ性汗堅ろう度では、試験後に濃色化する染色布が多かった。図11に3種の紅茶染色布のアルカリ性汗試

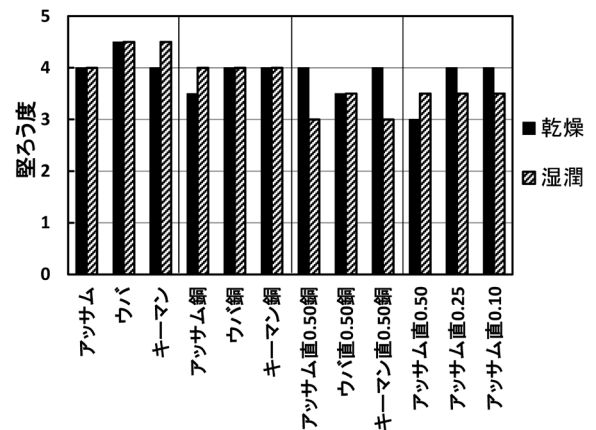


図14 各種紅茶染色布の摩擦堅ろう度

験後の色差値を示す。 ΔL^* はアッサム、キーマンで明度が低下し、 Δa^* 、 Δb^* とともにマイナスで、緑味、特に青味の増加が大きかった。 ΔE^*ab は、ウバ8.5<キーマン9.2<アッサム11.5の順で、洗濯堅ろう度と同様にトロポロン色素の変化により、アルカリ液で濃色になったと考える。図12に直接染料濃度を変え重ね染色したアッサム染色布のアルカリ汗試験後の色差値を示す。直接染料を重ね

ると、 ΔE^*ab は1.8~3.1まで減少し、ほぼ3以下となった。図13に紅茶+0.50%o.w.f.直接染料+銅媒染染色布のアルカリ汗試験後の色差値を示す。ウバの ΔE^*ab が3.1を示したがアッサム、キーマンはそれぞれ1.5、1.1で小さくなった。直接染料での染色を加えると、紅茶染料の上に固着し、濃色化が抑制されると考える。

(5) 摩擦堅ろう度

図14に各種紅茶染色布の摩擦堅ろう度を示す。紅茶染色布、紅茶染色+銅媒染布の堅ろう度は3.5以上であった。直接染料での染色を重ねると、堅ろう度が3~3.5になった染色布もあった。これは直接染料での染色を重ねた染色布が濃色になったためである。乾燥、湿潤堅ろう度とも堅ろう度は3級以上で実用可能であると考ええる。

4. 結 論

これまで、堅ろう性の高い紅茶染色布の作製を試みてきたが、光やアルカリ性汗試験などで、赤味が増した。本研究では、この現象の改善を目的に、紅茶染色布に少量の合成染料で染色を重ねて、紅茶染色布の色味を保持し、かつ堅ろう性の高い染色布を検討した。

アッサム、ウバ、キーマンの3種の紅茶葉の抽出液を用いた紅茶染色布、さらに低濃度の直接染料での染色を重ねた染色布、その上に銅媒染を加えた染色布を作製し、洗濯、耐光、汗、摩擦の主要な染色堅ろう度試験を行った。評価は目視での堅ろう度判定も行ったが、試験後に濃色化した染色布もあったため、色差値を求めて実用性の有無を判断した。

紅茶染色布は、摩擦以外の3種の試験で ΔE^*ab は10前後であった。直接染料での染色と銅媒染を重ねた染色布では、 ΔE^*ab がほぼ3以下となり、実用可能な染色布が調製できた。紅茶の色味の良さを活かすためには、直接染料を少量加えることが良いと考える。

今後は、堅ろう性の高い反応染料での染色を重ねてさらに色味の変化の小さい染色布の検討を行う。

なお、本研究の成果は、平成28年度日本家政学会第68回大会で発表した。

謝 辞

本研究に協力いただいた本学平成27年度染色加工研究室卒論生の小島里佐子さん、河西美優さん、柏木はるかさんに心より感謝いたします。

文 献

- 1) 木村美智子, 宮崎加奈子: 緑茶抽出物で処理した布の消臭特性について. 茨城大学教育学部紀要 (自然科学), **60**, 113-118 (2011).
- 2) 伊奈和夫, 坂田完三, 鈴木壮幸, 南条文雄, 郭 雯飛: 緑茶・中国茶・紅茶の化学と機能. 186-192, アイ・ケイコーポレーション (2007).
- 3) 小林泰子, 石田華南子, 曾我彩香, 小島麻希甫, 牟田緑: 緑茶染色綿布の消臭性・染色堅ろう性に関する研究. 日本家政学会第66回大会研究発表要旨集, 81 (2014).
- 4) 浅子紗希, 木村美穂, 小島麻希甫, 小林泰子: 各種紅茶染色布の染色堅ろう性. 繊維学会予稿集2014, 1P142 (2014).
- 5) 小林泰子, 小島麻希甫, 牟田 緑: 草木染めを利用した消臭機能布に関する研究. 東京家政大学生活科学研究報告, 第38集, 73-77 (2015).
- 6) 小林泰子, 岩崎潤子, 牟田 緑: 天然素材を利用した染色布の堅ろう性改善と各種機能性に関する研究. 東京家政大学生活科学研究報告, 第39集, 49-55 (2016).
- 7) 田中 隆: 緑茶カテキンの酸化と紅茶色素の生成. 化学と生物, **40**(8), 513-518 (2002).
- 8) 伊奈和夫, 坂田完三, 鈴木壮幸, 南条文雄, 郭 雯飛: 緑茶・中国茶・紅茶の化学と機能, 83-106, アイ・ケイコーポレーション (2007).
- 9) 伊奈和夫, 坂田完三, 富田 勲, 伊勢村護: 茶の化学成分. 34-42, アイ・ケイコーポレーション (2002).
- 10) 中川致之: 紅茶の水色および品質とテアフラビンおよびテアルビジンの含量. 日本食品工業学会誌, **16**, 266-271 (1969).
- 11) JIS L 0804変退色グレースケール. 2, 日本規格協会 (2004).
- 12) キリヤ化学ホームページ. <http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q12.html>