

柿渋染色布の染色堅ろう性

岩崎 潤子・小林 泰子

Colour Fastness of Knitted Cotton Fabrics Dyed with Persimmon Juice

Junko IWASAKI, Yasuko KOBAYASHI

1. はじめに

柿は、日本人が好む果実の一つである。柿には渋み物質であるタンニンが含まれ、柿渋と呼ばれている。柿渋は、渋柿の未熟果を擦り潰して搾汁し、発酵、濾過して得ることができ、古くから、木製品、和紙などに塗り、強度や防腐性を付与したり、麻、木綿布の染色に用いられてきた。しかし、柿渋、藍、茜などの天然染料は、合成染料の開発に従い、その需要も減少し、伝統的な工芸品や趣味の染色品などに使用されるに留まっている。

柿渋染色布は高齢者が好む色合いであり、ヴィンテージ感があると若者にも人気であり、幅広い世代の衣料品に対応が可能であると考えられる。また、柿渋は、タンニンの含有量が多く、消臭性や抗菌性も期待できる。天然染料は色に限りがあり、洗濯での色落ちや変色、紫外線による変色など弱点も多い¹⁾。しかし、環境負荷が小さく、人体にも優しいことから、最近、草木染めとして注目されるようになり、各地で染色品が販売され、草木染に関する研究も目立つようになってきた。小林らも、これまでに緑茶葉や紅茶葉を煮出した液で各種色合いの染色綿布を調製し、消臭性などの機能性につき報告している²⁻⁵⁾。

本研究では、天然染料の中でも古くから染料として利用されてきた柿渋に着目し、環境や人体への負荷が小さい柿渋染色布を、幼児から高齢者に至る幅広い世代の衣料、寝具および介護用品などに展開させることを目的に、各種柿渋染色布を調製し、染色性、染色堅ろう性の高い染色布の開発を行った。

2. 実験方法

2-1 柿渋染色布の調製

試料布として、シルケット加工メリヤス綿布を用いた。試料構造は、糸使いウェールが1/40、糸使いコースが1/40、密度ウェールが39本/インチ、密度コースが43本/インチ、目付が122 g/m²で

ある⁶⁾。試料布は、ソックスレー抽出器を用いて、ヘキサン特級（関東化学(株)）で5時間精練した。

天然染料は、綿布に染まりにくいため⁷⁾、前処理としてカチオン化処理を行った。処理剤には、カチオン界面活性剤（KLC-1：(株)田中直染料店）、水酸化ナトリウム水溶液（ネオソーダ：(株)田中直染料店）、酢酸特級（和光純薬工業(株)）を使用した。カチオン化処理は、浴比1：40、KLC-1を10 ml/Lとネオソーダ15 ml/Lを加え、80℃で30分間行った。その後、浴比1：40、酢酸80%水溶液を2 ml/L加え、50℃で5分間中和処理をし、水洗後、乾燥させた。

染料として、染料化柿渋液D-2（(株)田中直染料店）を使用した。染料化柿渋液D-2は、無臭柿渋液NS（(株)田中直染料店）を空気に触れない状態でアルカリ処理し、少ない量で濃色に染まるように加工したものである⁸⁾。

染色は、田中直染料店の方法に従って行った。浴比1：50の80℃湯に染料50% o.w.f.と、80%酢酸5 ml/Lを加えた染浴中で、30分間染色した。その後、浴比1：50の80℃湯にスコアロール700（北広ケミカル(株)）を1 ml/L加えたソーピング液に染色布を入れて、10分間かき混ぜながらソーピング処理をした。その後、水洗、乾燥させた。

媒染は、硫酸鉄(II)七水和物、硫酸銅(II)五水和物、硫酸カリウムアルミニウム・12水の3種類の特級品（関東化学(株)）を用い、媒染剤濃度2% o.w.f.で行った。浴比1：50、80℃の媒染浴に染色布を入れ、30分間媒染し、水洗後、乾燥させた。

カチオン前処理、染色、媒染を組み合わせることで各種染色布を調製した。例えば、カチオン前処理 → 染色 → 硫酸カリウムアルミニウム媒染 → 染色 → 硫酸カリウムアルミニウム媒染の順に調製した場合の染色布名は、カ染ア染ア布と表した。硫酸鉄媒染、硫酸銅媒染はそれぞれ鉄、銅と表した。

2-2 染色性

染色布の表面反射率を、紫外可視分光光度計UV-2450（(株)島津製作所製）を用いて測定し、(1)式より染色布の表面濃度の指標となるK/S値を求め、染色性を評価した。

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

R：表面反射率/100

2-3 染色堅ろう性

洗濯、汗、摩擦、耐光堅ろう度試験を行い、各種染色布の染色堅ろう性を検討した。

洗濯堅ろう度試験は、JIS L 0844 A-2法に基づき行った。5 g/Lのマルセル石けん水溶液100 mlと、染色布に綿金巾添付白布と羊毛モスリン添付白布を縫い付けた複合試験片を入れた試験瓶を、洗濯試験機（東洋理化工業(株)製）に取り付け、50℃ ± 2℃で30分間洗濯した。1分間すすぎを2回繰り返し乾燥させた後、染色布と添付白布につき、洗濯前後の色の差を、それぞれ変退色用グレースケール、汚染用グレースケールで比較判定した。

汗堅ろう度試験は、JIS L 0848に基づき行った。染色布を綿金巾添付白布と羊毛モスリン添付白

布で挟み、一片を縫い付けた複合試験片を酸性人工汗液 (pH 5.5) またはアルカリ性人工汗液 (pH 8.0) に浴比1:50、常温で30分間浸漬した。余分な汗液をしごき取り、プラスチック板に挟み、汗試験機に取り付け、約4.5 kgの荷重をかけ、37℃ ± 2℃の乾燥機中で4時間保持した。その後、乾燥させ、試験前後の色の差を染色布は変退色用グレースケール、添付白布は汚染用グレースケールで比較判定した。

摩擦堅ろう度試験は、JIS L 0849に基づき、学振型摩擦試験機 (テスター産業(株)製) を用いて行った。200 gの荷重をかけた摩擦子に、100%湿潤状態または乾燥状態の綿金巾白布をかぶせ、試験台に固定した染色布上に置き、100回往復させた。用いた綿金巾白布を乾燥させ、試験前後の色の差を汚染用グレースケールで比較判定した。

耐光堅ろう度試験は、JIS L 0842の紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験法 (第3露光法) で行った。染色布を白厚紙に貼り付け、半分を黒いラシャ紙で覆い、試験片ホルダーに取り付けた。3~6級のブルースケールも同様に試験片ホルダーに取り付けた。ロングライフタイプ耐光試験機 (スガ試験機(株)製) に試験片ホルダーを取り付け、20時間露光した。試験前後の染色布の色の差を3~6級のブルースケールと比較判定した。

3. 結果と考察

3-1 染色性

Fig. 1に染色条件の異なる6種類の染色布のK/S値を示す。K/S値が大きいほど、濃色に染まったことを表す。柿渋染色布のK/S値の極大波長は450 nm付近といわれている。本実験では、380~780 nmの波長範囲に明確なK/S値の極大波長は確認できなかった。染色のみ行った染布では、K/S値も小さく、目視でも淡色であった。波長450 nmで比較すると、染布のK/S値に対し、カ

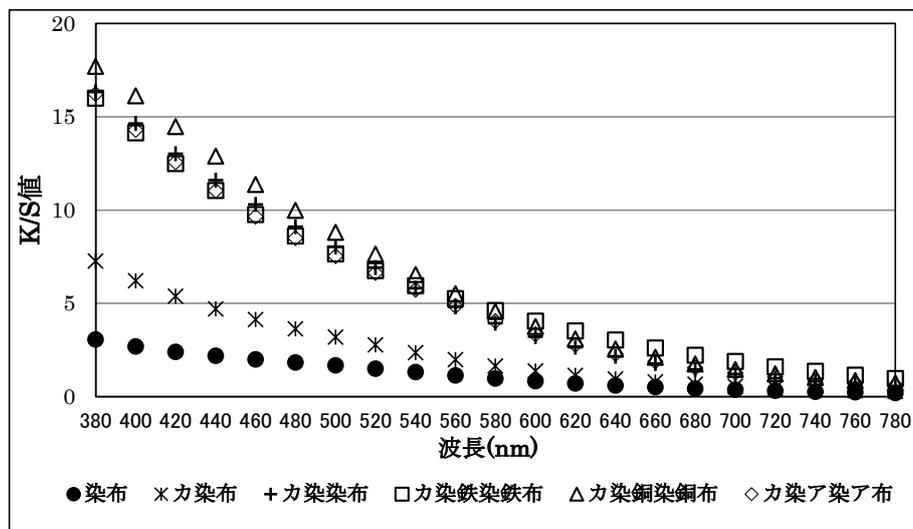


Fig. 1 染色条件の異なる染色布のK/S値

チオン前処理を加えたカ染布のK / S値は約2.2倍、さらに染色を重ねたカ染布のK / S値は約5倍と、カチオン前処理を行い、染色を重ねることにより濃色化した。染料を固定するために染色後3種類の媒染剤を用いて媒染を行ったカ染ア染ア布、カ染鉄染鉄布、カ染銅染銅布のK / S値は、カ染布のK / S値と同等またはわずかに大きくなった。染色布の色味で比較すると、鉄媒染布では黒味が増し、銅媒染布ではわずかに赤味が増し、濃色化した。濃色に染めるには、カチオン前処理を行い、染色を重ねるか、染色と媒染を交互に繰り返すことが有効である。

3-2 洗濯堅ろう性

Fig. 2に各種染色布の洗濯堅ろう度（変退色）、Fig. 3に各種染色布の洗濯堅ろう度（汚染）を示す。

Fig. 2の変退色については、カチオン前処理後、染色とアルミ媒染を交互に2回繰り返したカ染ア染ア布で4-5級だったが、他の染色布はすべて5級であった。Fig. 3の汚染については、染色と媒染を重ねた染色布が5級を示した。汚染された白布は、いずれも淡色で、白布の縁が汚染されているものが大半であった。また、綿白布より羊毛白布の方が汚染されていた。綿布は天然染料に染まりにくい性質を持つが、羊毛は動物性タンパク質から成るため、洗濯によって染色布から脱落した染料が羊毛繊維中のアミノ基と結合し、汚染されたと考えられる。

一般に、天然染料は水に溶けやすい性質を持っているものが多いため、洗濯堅ろう度が低いが、柿渋染色布の洗濯堅ろう度は、実用可能とされる4級以上になった。染着性の高いシルケット加工布を用いたこと、染色後にソーピング処理をしたことに加え、柿渋に含まれる柿タンニンが酸化重合し、繊維表面に不溶性の強靱な皮膜を作り、防水性を付与する⁹⁾ ことにより洗濯堅ろう性が高くなったと考えられる。

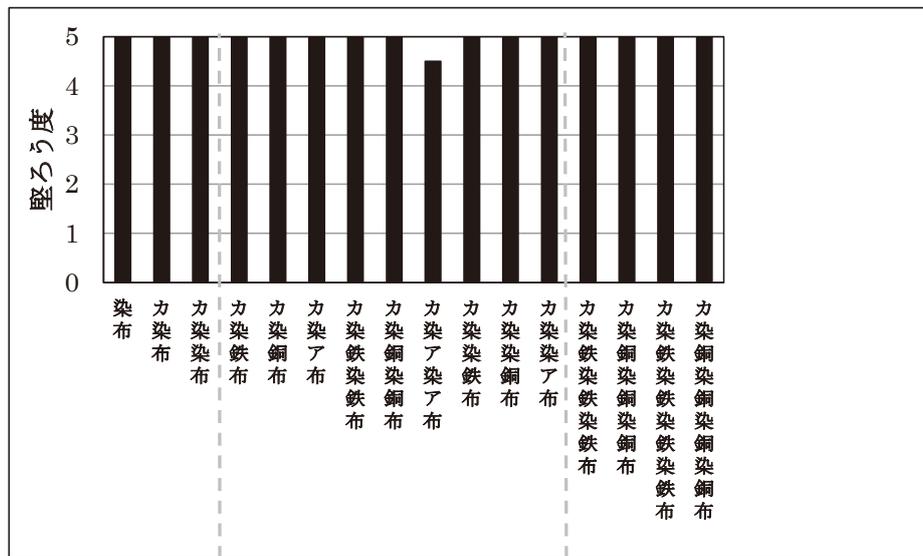


Fig. 2 各種染色布の洗濯堅ろう度（変退色）

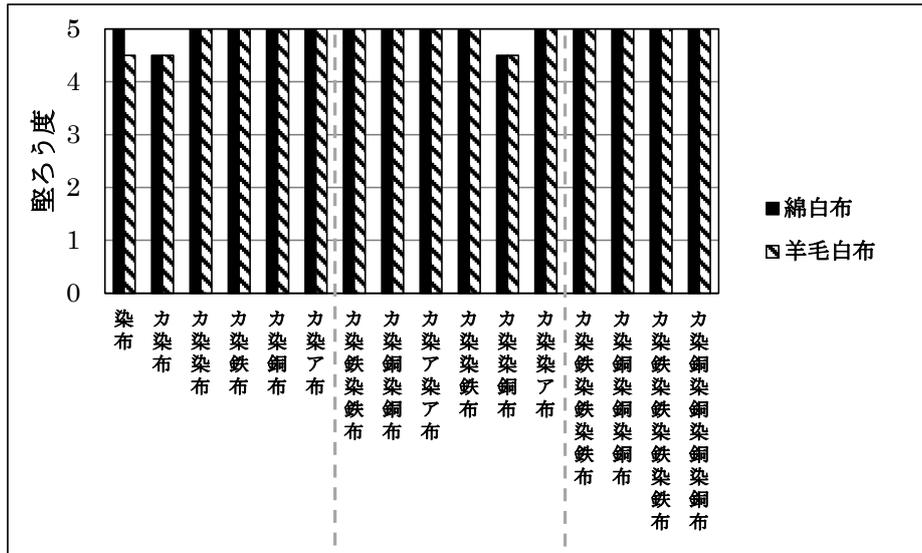


Fig. 3 各種染色布の洗濯堅ろう度 (汚染)

3-3 汗堅ろう度

Fig. 4に各種染色布の汗堅ろう度 (変退色)、Fig. 5に各種染色布の汗堅ろう度 (汚染)を示す。

Fig. 4の変退色では、媒染処理を行わなかった染布、カ染布、カ染染布の3種の染色布は、色が淡かったため、大きな変化はなかった。一方、媒染や重ね染めを行った染色布では、堅ろう度が著しく低くなったものがあった。重ね染めによって柿渋染料の染着量が増したことで、媒染剤の影響が原因であると考えられる。カキタンニンには、4種類のフェノール化合物が一定の並び方をしており、ブドウの果皮と同じ赤や黒の色素「アントシアニン」と同じ仲間である。タンニンには「縮合型タンニン」と「加水分解型タンニン」があり、カキタンニンは縮合型タンニンに分類される。縮合型タンニンは強い渋みを持っており、熱やアルカリに極めて不安定である⁹⁾。柿タンニン自体が

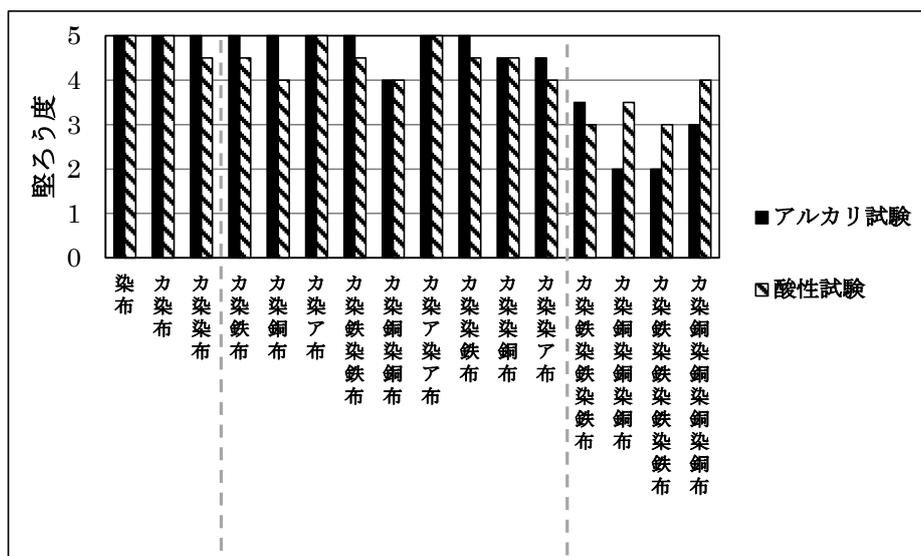


Fig. 4 各種染色布の汗堅ろう度 (変退色)

未媒染布で比較すると、染布とカ染布の堅ろう度が高かった。これは、染料が布にあまり染着しなかったからである。

媒染剤を使用した染色布では、堅ろう度が低かった。特に鉄媒染染色布の堅ろう度は、乾燥試験で3級以下、湿潤試験で2-3級となり、他の媒染処理布に比較して低くなった。鉄媒染により鉄と柿タンニンが反応し、水不溶性の錯化合物が形成されたと推測される。また、黒に近い濃色に染まったことも要因であると考えられる。銅やアルミ媒染布でも濃色になったが、鉄媒染ほどの色味ではなかった。

3-5 耐光堅ろう度

Fig. 7に各種染色布の耐光堅ろう度を示す。

未媒染布、染色と媒染を各1回繰り返した染色布、重ね染色にアルミ媒染を1回行った染色布では3級未満となった。その他の染色布では3級以上を示した。鉄媒染においては、染色と媒染を交互に3回以上繰り返した染色布では、4級まで耐光堅ろう性を改善することが可能であることがわかった。これは、濃色になるほど変退色が減少するためであると考えられる。染色と媒染を繰り返すほど、退色を抑制できることがわかった。

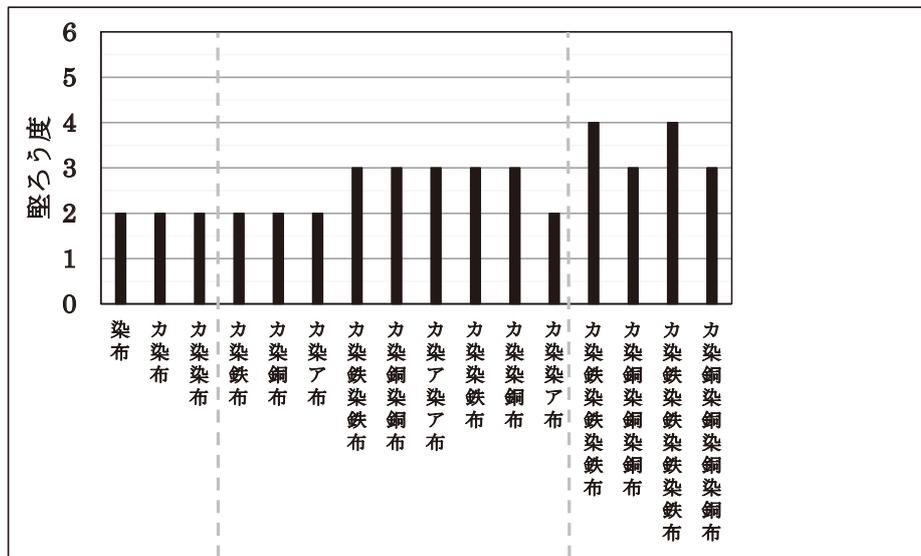


Fig. 7 各種染色布の耐光堅ろう度 (変退色)

4. まとめ

環境や人体に負荷の小さい天然染料を用いて堅ろうで機能性を有する染色布の調製を行うことを目的に、天然染料の中でも古くから染料として利用され、消臭性や抗菌性にも期待できる柿渋に着目し、検討を行った。

試料布にはシルケット加工メリヤス綿布を使用し、前処理としてカチオン界面活性剤 (KLC-1)

によるカチオン化処理を行った。染料として、少量で濃色染めが可能な染料化柿渋液D-2を使用し、媒染には、硫酸鉄(II)七水和物、硫酸銅(II)五水和物、硫酸カリウムアルミニウム・12水を用い、前処理、染色、媒染を組み合わせることで各種柿渋染色布を調製した。

染色性では、各種染色布のK / S値から、カチオン化処理、重ね染め、染色と媒染の繰り返しにより、色味の異なる茶系の染色布を得ることができ、濃色染めには鉄や銅媒染が有効で、染色と媒染を交互に繰り返すほど濃色化することがわかった。

堅ろう性では、洗濯、汗、摩擦、耐光について検討した。洗濯では、柿渋染色により、繊維表面に被膜ができるため、堅ろう性は高くなった。汗では、柿渋液や媒染剤がアルカリおよび酸性人工汗液に反応したため、堅ろう性は低くなった。摩擦では、湿潤試験については、染色布が濃色のため堅ろう性は低かった。耐光では、重ね染色と媒染を繰り返すことにより、変退色を抑制できることがわかった。

一般に天然染料は堅ろう性が低い傾向にあるが、柿渋液に含まれるカキタンニンが堅ろう性の向上に期待できることがわかった。今後は、さらに媒染剤の種類や染色条件を検討し、汗および摩擦堅ろう性の高い染色布の調製を行う。

参考文献

- 1) 齊藤和男. シリーズ「天然染料がわかる」7.草木染めの実際と問題点. 日本繊維製品消費学会誌. 2013, Vol.54, No.9, p.811-815.
- 2) 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. 東京家政大学生生活科学研究報告. 2014, 37, p.89-93.
- 3) 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. 東京家政大学生生活科学研究報告. 2015, 38, p.73-79.
- 4) 石井さき奈. 小林泰子. 小島麻希甫. 仲西 正. 西洋茜で染色した綿布の堅ろう性および消臭性. 日本繊維製品消費学会2014年年次大会研究発表要旨. 2014, p.187.
- 5) 小林諄美. 飯島さくら. 吉越彩乃. 小島麻希甫. 小林泰子. コーヒー染色布の染色堅ろう性・消臭性. 繊維学会予稿集. 2015, 2P129.
- 6) 色染社ホームページ, <http://www.shikisensha.com/>
- 7) 池谷昭三. 天然染料と出会いましょう. 自然の美しい色彩とそのお話, 東京, 株式会社文芸社, 2007, p.28.
- 8) 田中直染料店ホームページ, <http://www.tanaka-nao.co.jp/>
- 9) 今井敬潤. ものと人間の文化史 柿渋. 東京. 財団法人法政大学出版局, 2003, p.240-241.