

植物染料染色絹布の劣化に及ぼす媒染剤の影響

川崎 紀子, 山本 良子

(平成8年9月30日受理)

Effect of Several Mordants on Deterioration of Dyed Silk Fabrics

Noriko KAWASAKI and Ryoko YAMAMOTO

1. はじめに

古文化財として現在、法によって保護されているものが多く存在する。しかしその中の染織品は、経年とともに変化、劣化して次第に柔軟性を失い、最後には粉末化してしまう物もあって、貴重な資料が破損してしまう。なかでも特に鉄媒染染めした資料の劣化が激しい事実がある¹⁾。

古文化財を知る上で、貴重な資料を永く保存できる方法を考えるためには、劣化の原因を把握してできるだけこれを阻止する事が必要である。そこで我々は、古文化財保護の立場から、劣化の原因を調べる目的で染料、媒染剤、染色方法の種類を変えて試料を染色し異なった環境に長時間静置し、その損傷劣化状態を調べる実験を行っている。

本報告は、実験を始めるために試料を調整した段階で染色操作によって試料に損傷変化があるかどうかを調べた結果である。

2. 実験方法

2-1. 試料

試料は表1に示す。

表1 試料

繊維	1990年産 春蚕
	生糸14中 (織度1.25d)
	本練 (練減率21.3%)

2-2. 染料, 薬剤

染料は古代の染色に多用されていたと思われる、五倍子(65g/l抽出液)、蘇芳(51g/l抽出液)の2種類を選んだ。これらの構造を図1に示した。

使用した薬剤は表2の通りである。また染色・媒染方法は文献^{2) 3)}に従った。

表2 使用薬剤

媒染剤	木酢酸鉄液	(濃度0.4g/l)
	硫酸第一鉄 FeSO ₄ ·7H ₂ O	(濃度0.6g/l)
	重クロム酸カリ K ₂ Cr ₂ O ₇	(濃度0.25g/l)
	硫酸アルミニウムカリウム	
	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	(濃度0.5g/l)
染色助剤	炭酸ナトリウム(無水) NaCO ₂	
	炭酸水素ナトリウム NaHCO ₂	
精練剤	マルセル石鹼	
	炭酸水素ナトリウム NaHCO ₂	
	エチレンジアミン四酢酸 C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₈	
漂白剤	ハイドロサルファイトナトリウム	
	Na ₂ S ₂ O ₄	

2-3. 精練および染色方法

生糸を処理しやすいように、直径15cm前後、重さ約1gのカセ状にして、精練・漂白、染色・媒染処理を行った。また攪拌等で繊維を傷めないようにガーゼの間に挟み各操作を行った。

2-3-1. 精練・漂白

精練はマルセル石鹼6%、炭酸水素ナトリウム6%、エチレンジアミン四酢酸1%を含む液に常温から試料を

*服飾美術科 第一被服材料研究室

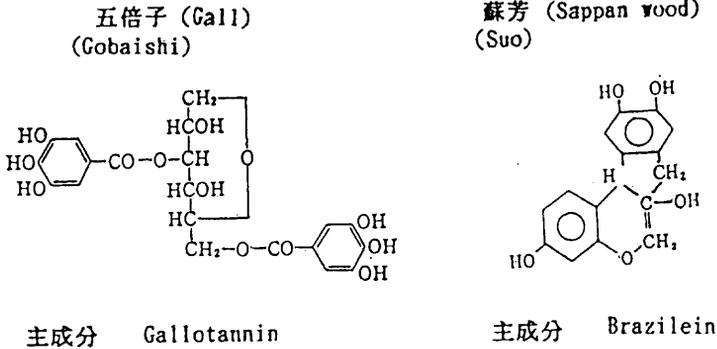


図1 使用染料構造

投入し、30分で煮沸まで加温してそのまま2時間煮沸を続け、その後約60℃まで自然冷却し、40±5℃の純水でよくすすいだ。

漂白は精練終了後、90～95℃のヒドロサルファイト1%の湯で1時間処理し、そのまま冷却一昼夜置いた。翌日60～70℃の湯で十分水洗乾燥した。(文中の%はすべてo.w.f.である。)

2-3-2. 染色方法

液の抽出、染色・媒染処理には純水(イオン交換水、型式ピュアラインカートリッジ純水器WL-100、ピュアライン純水製造装置WL-21P)を用いた。

(1) 五倍子の場合

五倍子を1/3量の純水に投入し、炭酸ナトリウムでpH7.2に調整し、煮沸状態で1時間染料成分を抽出した。抽出液から五倍子をろ別し、これをまた1/3量の純水に投入し、同様に抽出・ろ別を合わせて3回行って蒸発した水分を補い、これを抽出液とした。

試料の染色には、3回の抽出液を合わせて、その抽出液を酢酸でpH5.5～6.0に整え染浴とし浴比50:1、40℃で30分間繰り染めをした。

(2) 蘇芳の場合

蘇芳を投入した純水を酢酸でpH4.0に調整し、五倍子と同様に3回に分けて、煮沸状態で1時間染料成分を抽出し、抽出液を合わせた。

染色は、その抽出液をpH5.8以下になるように酢酸で整え浴比50:1、45℃で30分間繰り染めをした。

2-3-3. 媒染方法

各媒染剤を用い室温(20～30℃)で20分間処理し、十分水洗をした。なお染色、媒染のくり返し操作は、染色

→乾燥→媒染→水洗→乾燥、の連続操作を2回繰り返した。各処理調整後の全試料は表3の通りである。

表3 染色処理条件と試料番号

試料番号	染色処理条件
1.	精練・漂白済、未染色、未媒染
2.	五倍子染色のみ
3.	五倍子染色 + 木酢酸鉄媒染
4.	五倍子染色 + 硫酸第一鉄媒染
5.	五倍子染色 + 重クロム酸カリ媒染
6.	五倍子染色 + 硫酸アルミニウムカリウム媒染
7.	蘇芳染色のみ
8.	蘇芳染色 + 木酢酸鉄媒染
9.	蘇芳染色 + 硫酸第一鉄媒染
10.	蘇芳染色 + 重クロム酸カリ媒染
11.	蘇芳染色 + 硫酸アルミニウムカリウム媒染
12.	未染色で木酢酸鉄媒染処理
13.	未染色で硫酸第一鉄媒染処理
14.	未染色で重クロム酸カリ媒染処理
15.	未染色で硫酸アルミニウムカリウム媒染処理

2-4. 試験項目

2-4-1. 引張強度試験

各試料をJIS L 1690¹⁹⁷⁸に準拠して行った。使用機器はTENSIRON RTM-25 (KKオリエンテック)、テンシロン多機能型データ処理装置 (通常試験モード

／MS-DOS版)を用いた。試験本数は各80本を測定し、不斉値を除いて約50本の平均値を結果とした。試験結果の強伸度について、精練済未染色未媒染試料と、染色・媒染処理後の各試料間の平均値の差の検定(母平均の差の検定, t検定)を行った。

2-4-2. 赤外分光光度計による測定

赤外分光光度計(フーリエ変換赤外分光装置 model SXR, ニコレー社製)を用いて、損傷に有意差の見られた試料について吸収スペクトルの測定を行った。

2-4-3. 電子顕微鏡による測定

S-450型走査電子顕微鏡(日立)によって、2-4-2と同様の試料の形態観察を行った。

3. 結果および考察

3-1. 引張強伸度試験

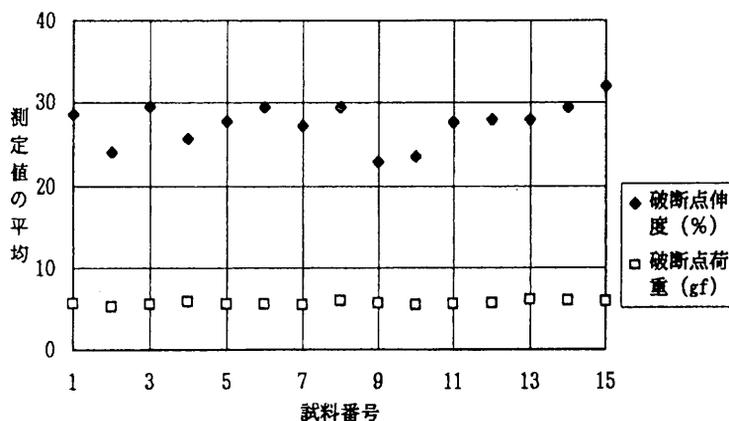
結果を図2に示した。図3には、処理前の試料の測定値を100として、処理後の値と比較した比較値を示した。また表4に試料の実測値と、有意差の見られた試料を示した。

破断点の荷重は染色・媒染処理後も、6 gf付近で原糸との差は見られなかった。しかし伸度では、五倍子染色のみの試料、蘇芳染色硫酸第一鉄媒染試料、蘇芳染色重クロム酸カリ媒染試料がやや低下し、染色・媒染処理により、多少繊維が硬くなったことが考えられた。またこれらの試料は1%で有意差が見られた。

硫酸アルミニウムカリウムを用いた試料は殆ど変化が見られなかったが、この媒染剤のみで処理をした場合は比較値がやや上昇した。また五倍子染色と媒染処理試料では、媒染することによって伸度の低下が少ない結果が見られた。

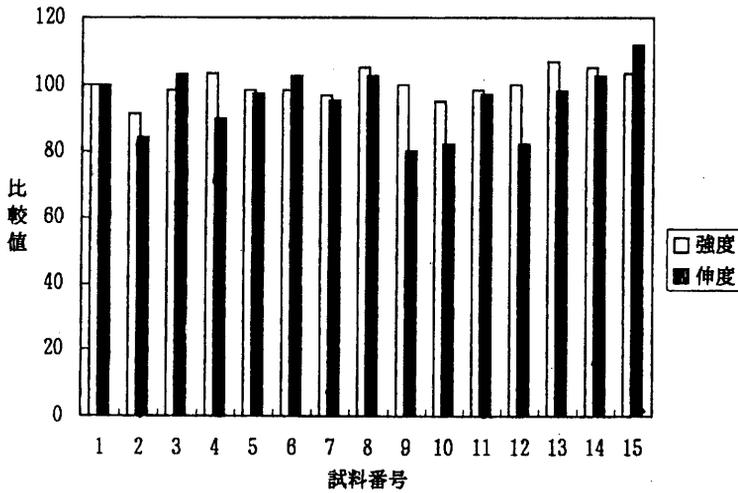
3-2. 赤外分光光度計による測定結果

図4は有意差の見られた五倍子染色のみの試料、蘇芳染色の硫酸第一鉄媒染試料、蘇芳染色と重クロム酸カリ媒染試料の赤外吸収スペクトルである。今回行ったKBr法では、表面的な処理である染色や媒染の影響は小さすぎて吸収スペクトルに影響を及ぼすほどではなかったようである。



- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1…精練・漂白済、未染色・未媒染 | 9…蘇芳染色+硫酸第一鉄媒染 |
| 2…五倍子染色のみ | 10…蘇芳染色+重クロム酸カリ媒染 |
| 3…五倍子染色+木酢酸鉄媒染 | 11…蘇芳染色+硫酸アルミニウムカリ媒染 |
| 4…五倍子染色+硫酸第一鉄媒染 | 12…未染色で木酢酸鉄媒染処理 |
| 5…五倍子染色+重クロム酸カリ媒染 | 13…未染色で硫酸第一鉄媒染処理 |
| 6…五倍子染色+硫酸アルミニウムカリ媒染 | 14…未染色で重クロム酸カリ媒染処理 |
| 7…蘇芳染色のみ | 15…未染色で硫酸アルミニウムカリ媒染処理 |
| 8…蘇芳染色+木酢酸鉄媒染 | |

図2 染色・媒染処理別強伸度



- 1…精練・漂白済、未染色・未媒染
- 2…五倍子染色のみ
- 3…五倍子染色+木酢酸鉄媒染
- 4…五倍子染色+硫酸第一鉄媒染
- 5…五倍子染色+重クロム酸カリ媒染
- 6…五倍子染色+硫酸アルミニウムカリ媒染
- 7…蘇芳染色のみ
- 8…蘇芳染色+木酢酸鉄媒染
- 9…蘇芳染色+硫酸第一鉄媒染
- 10…蘇芳染色+重クロム酸カリ媒染
- 11…蘇芳染色+硫酸アルミニウムカリ媒染
- 12…未染色で木酢酸鉄媒染処理
- 13…未染色で硫酸第一鉄媒染処理
- 14…未染色で重クロム酸カリ媒染処理
- 15…未染色で硫酸アルミニウムカリ媒染処理

図3 各処理別強伸度および伸度の比較値

表4 強伸度測定値の有意差

試料番号	強度	伸度
1	5.3	28.6
2	5.3*	24.1**
3	5.7	29.5
4	6.0	25.8
5	5.7	27.9
6	5.7	29.4
7	5.6	27.2
8	6.0	29.5
9	5.7	23.0**
10	5.4	23.6**
11	5.7	27.7
12	5.8	28.1
13	6.2*	28.1
14	6.0	29.4
15	5.9	32.0

** : 1%で有意差 * : 5%で有意差

3-3. 走査型電子顕微鏡による観察結果

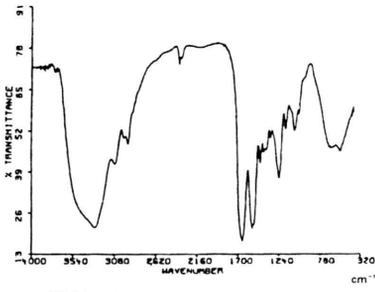
3-2と同様に有意差の見られた試料について、電子顕微鏡で観察を行い、写真1に示した。

写真1の繊維表面の付着物は、実験過程で汚れが付着した可能性も考えられるため、染料や媒染剤の影響とは言い切れない。また繊維表面に見られるささくれ状のものは、精練・漂白・染色・媒染と工程を重ねるうちに、繊維表面が変化したものと考えられ、特に染料、媒染剤による影響とは見られなかった。

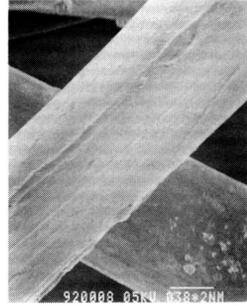
4. まとめ

染色操作による繊維の損傷状態を検討すると、染料と媒染剤の組み合わせによっては、若干繊維に硬化傾向の現れたものがあった。赤外分光光度計による吸収スペクトルの測定では、染色操作による繊維の損傷変化が見られず、媒染剤等が繊維に及ぼす傾向を見極めることができなかった。また本実験では今後の経時変化を見るための対照となる実験^{(1)~(7)}であるため、試料調製並びに測定には特に注意を払った。

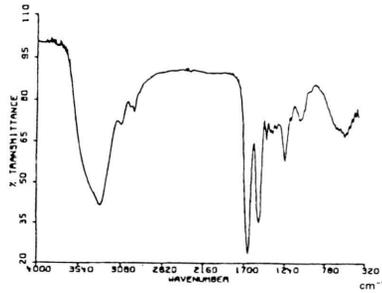
植物染料染色絹布の劣化に及ぼす媒染剤の影響



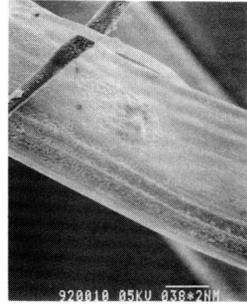
精練・漂白済, 未染色未媒染試料



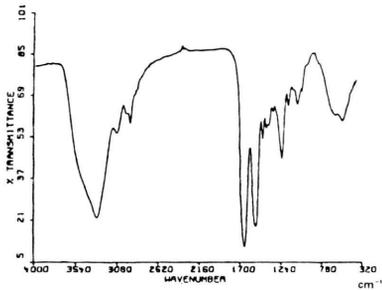
精練・漂白剤, 未染色・未媒染試料



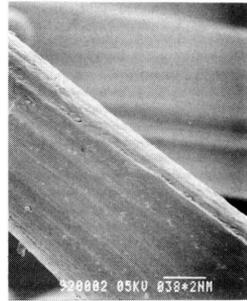
五倍子染色のみの試料



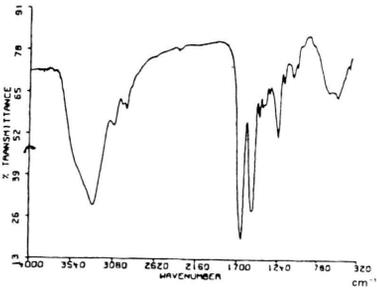
五倍子染色のみの試料



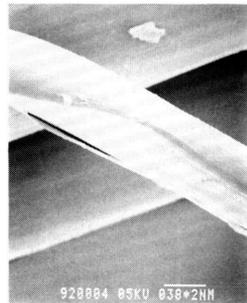
蘇芳染色+硫酸第一鉄媒染試料



蘇芳染色+硫酸第一鉄媒染試料



蘇芳染色+重クロム酸カリ媒染試料



蘇芳染色+重クロム酸カリ媒染試料

図4 試料の赤外吸収スペクトル

写真1 試料表面の走査型電子顕微鏡写真

5. 謝 辞

本研究を進めるにあたり、繊維のご提供をいただいた蚕糸科学研究所の勝野氏、赤外分光光度計を使用させていただきました通商産業検査所に深く御礼申し上げます。また研究に協力くださった伊藤悟子、青木美佐子諸姉に深謝いたします。

本報告の一部は日本家政学会第48回大会（1996年6月1日）において発表したものである。

6. 引用文献

- 1) 神谷栄子：小袖，日本の美，47至文堂，P25（1971）
- 2) 吉岡常雄：“天然色素の研究，理論と実際染色法”，光村推古書院（1978）
- 3) 山崎青樹：草木染め・糸染めの基本－浸し染めの手法－，美術出版社，P7～9，（1985）
- 4) ト部澄子，柳沢美文：植物染料絹布の劣化に及ぼす媒染剤の影響，古文化財の科学，33，10～17（1998）
- 5) ト部澄子，柳沢美文：植物染料絹布の劣化に及ぼす媒染剤の影響，古文化財の科学，34，11（1991）
- 6) 山本良子，松山しのぶ，ト部澄子：植物染料絹布の劣化に及ぼす媒染剤の影響，日本繊維製品消費科学会発表要旨，B-20，80（1991）
- 7) 山本良子，松山しのぶ，ト部澄子：植物染料絹布の劣化に及ぼす媒染剤の影響（Ⅲ）東京家政大学研究紀要，32，（1992）