

## 天然染料による綿布の濃色で堅牢な染色

小見山二郎\*・櫻井涼子\*・中野麻子\*・中山成子\*\*

\*生活環境学科 生活環境管理研究室

\*\*佐久間医院

Hyperchromic and Fast Dyeing of Cotton with Some Natural Dyes

Jiro KOMIYAMA\*, Ryoko SAKURAI\*, Asako NAKANO\* and Seiko NAKAYAMA\*\*

\**Department of Human Environmental Sciences*

\*\**Sakuma Clinic*

To improve the hypochromicity and fastness, the method of mordant dyeing of cotton fabric with six natural dyes was investigated. Combined utilizations of several metal salts for pre-mordanting, addition of some cationic surfactants to the pre-mordanting solution, pre-treatment of the fabric with oil of Turkey red, control of pH of the dyeing solutions and duplicate mordanting with the same or different metal salts, resulted in the drastic progress.

Effective methods were found for the improvements of the dyeings with ukon (*Curcuma longa*), madder (*Rubia cordifolia*) and leaf green extracts of Mulberry (*Moru bonbeis*) of the last of which main components were several chlorophylls. Especially, leaf green extract was hypochromically and fastly dyed on cotton for the first time in the history of dyeing.

**Key words :** natural dye (天然染料), cotton (綿), dyeing (染色), hypochromicity (濃色), fastness (堅牢性), T-shirt (Tシャツ), mordant (媒染)

### 1. はじめに

有史以来 19 世紀の半ばまで、人類は天然染料を用いて繊維を染色してきた。この間の数千年に及ぶ様々な努力や工夫にもかかわらず、染料を繊維に固着し、発色させるには金属塩で媒染する必要があった<sup>1)</sup>。このため染色に手間がかかり、色の均一性も低かった。さらに紅花染に見られるように染色物の日光および洗濯堅牢度が極めて低いものもあったが、他に代わるものがなかったために長く用いられてきた。これらの欠点のせいで 19 世紀に合成染料が登場して以来、天然染料による染色は、工業技術としては全く駆逐されて現在にいたっているが<sup>2)</sup>、日本の美術工芸の分野では、この染色法が根強い伝統として継承されてきており、世界的に見ても美的レベルは高い<sup>3)</sup>。

一方ここ十年程は、衣服の個人化（個性化）が新しい価値観として現れてきており、人々が重要な身体的表現として、整った手工品や工業製品にないものを求める傾向が生まれている。人工の巧みを盡したものよ

りは、たった一つで他に類のない自然感のある衣服を身に付けることは、すでに多くの若者が様々な加工したジーンズを着用していることにも表れているが、これは個人化と、ここ二十年來の地球環境問題についての認識の深化による自然回帰、とが協奏した現象であると考えられるのではないか。別稿のジーンズのボロ化についての考察でも述べたように、人々の心の中にこのような価値観が定着してきた結果、衣服の近代、すなわち工業生産され整った衣服から、前近代的なボロ、色あせ、ツギハギ、などの衣服に突き抜ける傾向が生まれたと解することが出来よう<sup>4)</sup>。

被服材料の分野でも、合成繊維の登場に続いて日本で開発された新合繊時代が終わって、更めて天然繊維や生分解性繊維の時代が始まろうとしている。未だその萌は小さな芽の段階だが、綿の品質改良、麻の復活や竹、ケナフその他の此まで衣料用繊維としては用いられなかった天然繊維の利用などが試みられている<sup>5)</sup>。しかし、繊維材料と共に衣服を構成する重要な

要素である染色については、天然染料を用いた場合、染料の不均一性、製造工程の複雑さ、色の再現性の難しさ、染色堅牢度などの点で大きな問題があり、ここ150年ほどは全く省みられることはなかった。関係業界も全く関心を示さなかったのである。

私達はここ10年、天然染料を媒染による単純な工程で濃色で堅牢な染色と、色表現の多様化を目指して、研究を展開してきた。この際、研究の基盤としたのは十万点を超える正倉院の染色物である。私達が再発見した正倉院染色物中の緋色の絹織物の色の再現方法である‘重ね媒染’法は7、8級の極めて高い日光堅牢度を持つものである<sup>6)</sup>。このことは、数千年にわたる人々の努力にもかかわらず、近代科学の目で改めて再検討すると、媒染法には、新しく再発見ないし改善する余地があることを示している。しかし現代においては、絹ではなく綿を対象として、天然染料による染色を考えなければならない。これまでは天然染料では綿は極めて淡くしか染まらなかったため、濃色を得たい場合、何度も重ね染めをする必要があった。これでは、色の再現性やバッチ間の均一性は保たれない。本研究は、綿を1. 濃色・鮮明で、2. 日光および洗濯堅牢度が高く、3. 一回の染色工程で媒染する技術、を開発することを目的とする。媒染の科学的な解明を目的とはしていない。前述のように水面下では天然染料による染色に対する社会的なニーズも高まってきている<sup>6)</sup>。この研究をはじめから、関連の数社と接触する中で、それぞれ研究段階での試みが始まっているものの、まず濃色染めの段階で壁に突き当たっていることがわかってきた。学術的には、保存科学の一環として、天然染料の研究が行われているが、媒染については、世界的に見ても研究は皆無である<sup>7)</sup>。これは、これまでの人々の天然染料についての関心の低さと歴史的な経験から予測できる困難さ、によるものであろう。

なお絹に関しては化学、技術的な成書として、前掲の河原一郎著「染色法」(1903)<sup>2)</sup>と木村光雄著「天然染料による染め」(1994)<sup>8)</sup>の二書があり、いずれも良書で参考になる内容が多い。特に前者は、天然染料から合成染料への移行期の貴重な記録であるが、第二次世界大戦後引用された例を知らない。

本研究ではこれらに述べられていない綿の媒染に関する方法を開発することを目的とした。

## 2. 実験の概要

用いた綿試料布と天然物から抽出した染料、用いた媒染剤及び界面活性剤は表1は通りである。綿布は生産地や種類によって金属塩の収着量が大変異なるので、注意すべきだが、ここでは一つの試料を用いた<sup>9)</sup>。また染料は、田中直製の植物と昆虫から80°Cの水により抽出した物を用いたが、この抽出物は色素や色素配糖体の混合物である。その他の試薬は市販の化学用のものを用いた。本研究では、染色時の超音波照射が、濃色化に有効であることを示すが、このための装置としてはシャープ UT 205 H 5 を用いて染色した。

染色法を表2にまとめて示した。濃色化、色調の変化および堅牢度の向上を目指して、重ね媒染を試みたことが、本研究の特徴の一つである。これと同時に工程の単純化を目指して、染色は一回とした。

試料のK/Sはガードナー社製村上色彩販売、カラーガイドスフェア-SPEC型を用いた。

日光堅牢度と洗濯堅牢度の測定は、JIS L-0843、L-841およびL-844-97に準じて行った。

用いた天然染料に含まれる、主成分の色素を図1に示す<sup>9)</sup>。天然染料は一般に、それほど大きな分子量のものではないが、クロロフィルは分子量が900程度の大きな分子で、これまで、綿を濃色には染めることは出来なかった。

## 3. 結果と考察

### 1. 鬱金(ウコン)(Curcuma longa)

ウコンは無媒染でもある程度には染まるが、硫酸銅による先媒染、同じ塩を使った重ね媒染により、濃色

表1. 試料

試験布 (中尾フィルター製)	綿ブロード 40 番布	
染料 (田中直製)	くちなし・ウコン・茜・コチニール・蘇芳・ 緑葉エキスパウダー	
媒染剤	Zn	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
	Cu	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・CuSO <sub>4</sub>
	Fe	FeCl <sub>3</sub>
	Al	Al(OH)(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	Ca	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
助剤	塩化ベンザルコニウム (カチオン界面活性剤) ロート油 (アニオン界面活性剤)	

表 2. 方 法

	抽出	先媒染	染色	後媒染
ウコン	80~90℃ 30min	0.1M 金属塩溶液 浴比1:100	3%抽出液 浴比1:100	0.1M 金属塩溶液 浴比1:100
くちなし				
茜				
コチニール	室温 1week	50~60℃ 60min	70~80℃ 30min	室温 60min
蘇芳				
葉緑	抽出物使用			

化することができた。図 2 a に示すように、無媒染と比べると重ね媒染では一回の染色で 5.1 倍の濃色化が起こっている。図 2 b に示すように、硫酸銅の青色の影響か、色目はウコン色から少し青みがかかる。ただし、印刷では正確な色の再現は出来ないの、図は相対比較のためのものである。

染色物の堅牢度は図 3 にまとめて示した。天然染料は、染料本来の性質から、それぞれの堅牢度が、2 級以上であれば実用可能とされている<sup>10)</sup>。重ね媒染したウコンの堅牢度は、日光、洗濯ともに、合成染料と同程度で、十分に実用レベルの高い堅牢度である。

ウコンは鬱金木綿の名が残るように、書画や衣類を保護するための包み布や、産着として用いられた。しかし日光および洗濯堅牢度が低いので、現在は染色には用いられていない。ウコンに薬理作用があるとされるので、その意味でも今回の濃色堅牢な染色法は役立つかもしれない<sup>11)</sup>。

## 2. 梔子 (くちなし) (*Gardenia jasminoides*)

くちなしはウコンよりは少し赤身の入った黄色の染料である。図 3 a に示すように、酢酸アルミニウムによる先媒染、塩化鉄による後媒染の重ね媒染により、2.7 倍濃くなった。図 3 b に色を比較した。堅牢度は、表 3 に示すように、洗濯における変退色を除いて、満足できるレベルになった。無媒染では、日光堅牢度は 3 級以下であるので、実用上のレベルになった

ことになる。洗濯堅牢度における変退色は少し工夫すれば改善できるのではないか。

## 3. 西洋茜 (あかね) (*Rubia cordefobia*)

茜は、西洋茜、中国茜、日本茜などの種類を問わず、緋色の染料として、合成染料が出来るまで世界の各地で重用された染料である<sup>12,13)</sup>。正倉院に保存されている数々の緋色の染色物は 1250 年を経ているにもかかわらず、鮮やかな緋色を保っている。この色相と極めて高い日光堅牢度は、工芸染色家の数々の努力にもかかわらず、これまで再現することが出来なかった<sup>14,15)</sup>。この染色法が、明礬と貝の灰汁による重ね媒染であることを、私達は明らかにした。すなわち奈良時代に明礬が我国で産出し、それが媒染に使われ、茜で染色した後貝灰汁で後媒染する技術があったのである<sup>6,16)</sup>。これは絹の染色であるが、これまで図 4 a に示すように綿は極めて淡い色にしか染まらなかった。また本研究で絹の方法を応用した重ね媒染を行っても綿では濃色には染まらなかった。綿の直接染料による染色に使われる手法であるカチオン界面活性剤の使用と、古くから濃色化に使われてきたロート油の利用、さらに酢酸カルシウムによる重ね媒染を行うと、酢酸アルミニウムのみ先媒染と比べて、1.6 倍の濃色化が出来た。図 4 b に見られるように、色相も少し赤味が増している。この図にはカチオン界面活性剤として、塩化ベンザルコニウムを、0.1%程度酢酸アルミ

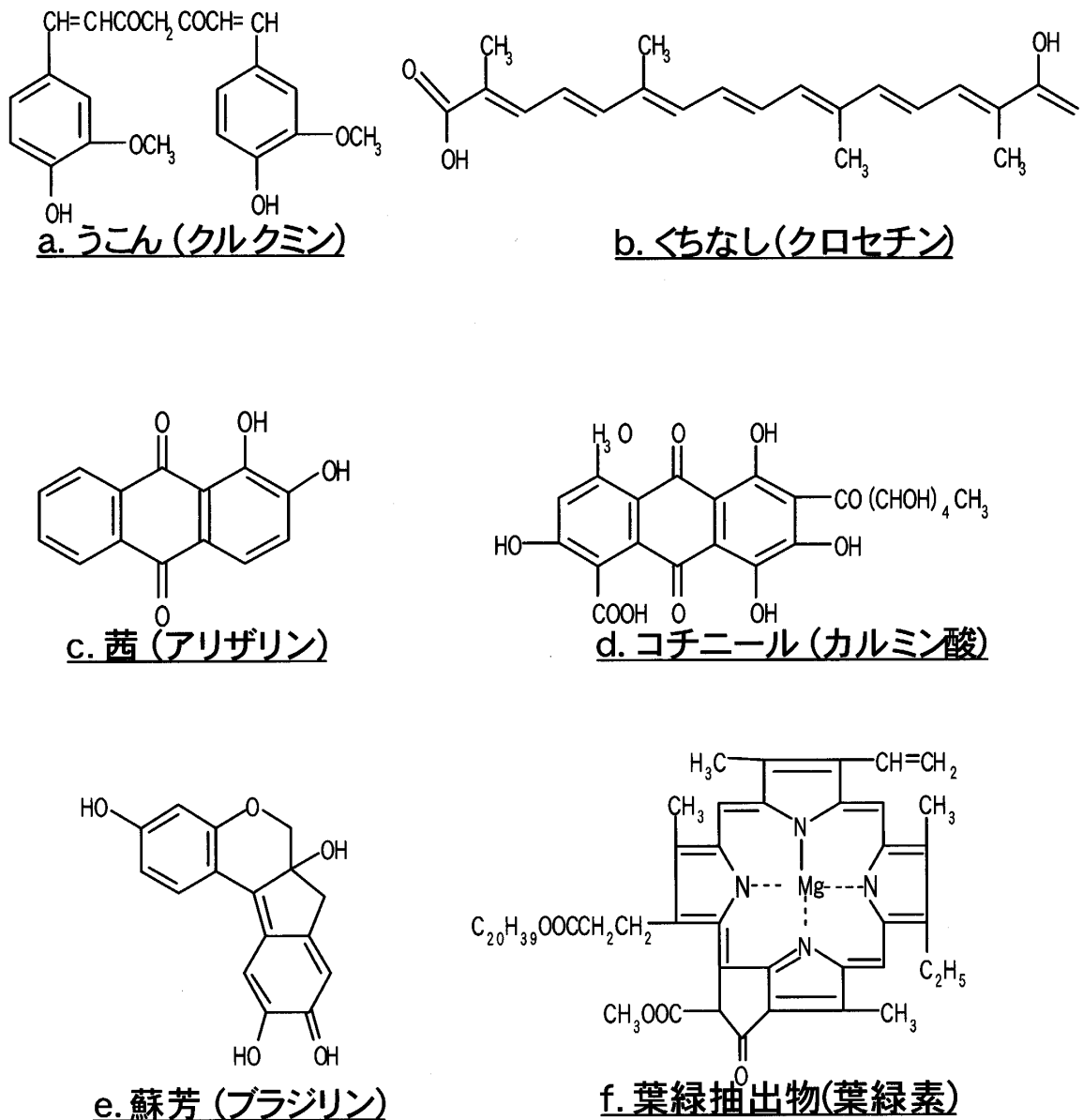


図1. 染料の主成分の化学構造

ニウムの先媒染液に添加した結果を示してある。このように先媒染した布を1%のロート油水溶液に、30分室温で浸漬した後、染色、後媒染した。表2に示すように、日光堅牢度は、3級以下で、洗濯における変退色は1-2級である。濃色化出来たことは、よい結果であるが、この染色には、さらに改善の余地がある。

#### 4. コチニール (*Opuntia ficus-indica* ver. *saboten*)

コチニールにより染色した布のK/Sスペクトルを、図5aに示す。図に見られるように、酢酸アルミニウムによる先媒染と先媒染液へのカチオン界面活性

剤の添加は、濃色化にほとんど効果がなかった。この場合は染色時の超音波照射が極めて有効であった。図5aに示したように、超音波照射により、K/S値は酢酸アルミニウムによる先媒染のみの場合に比べて、4.9倍になり実用上十分な濃色を得た。図5bに三つの条件での色を示す。この図からも今回の染色条件で、十分な赤色が得られることが分かる。コチニール染色物の堅牢度を表3に示す。日光堅牢度は3級で、実用上十分であるが、洗濯堅牢度が1~2級で十分でない。しかし汚染はしない。この場合は、重ね媒染を行っていないので、例えば、酢酸アルミニウムで重ね媒染(後媒染)するなどの工夫の余地がある。

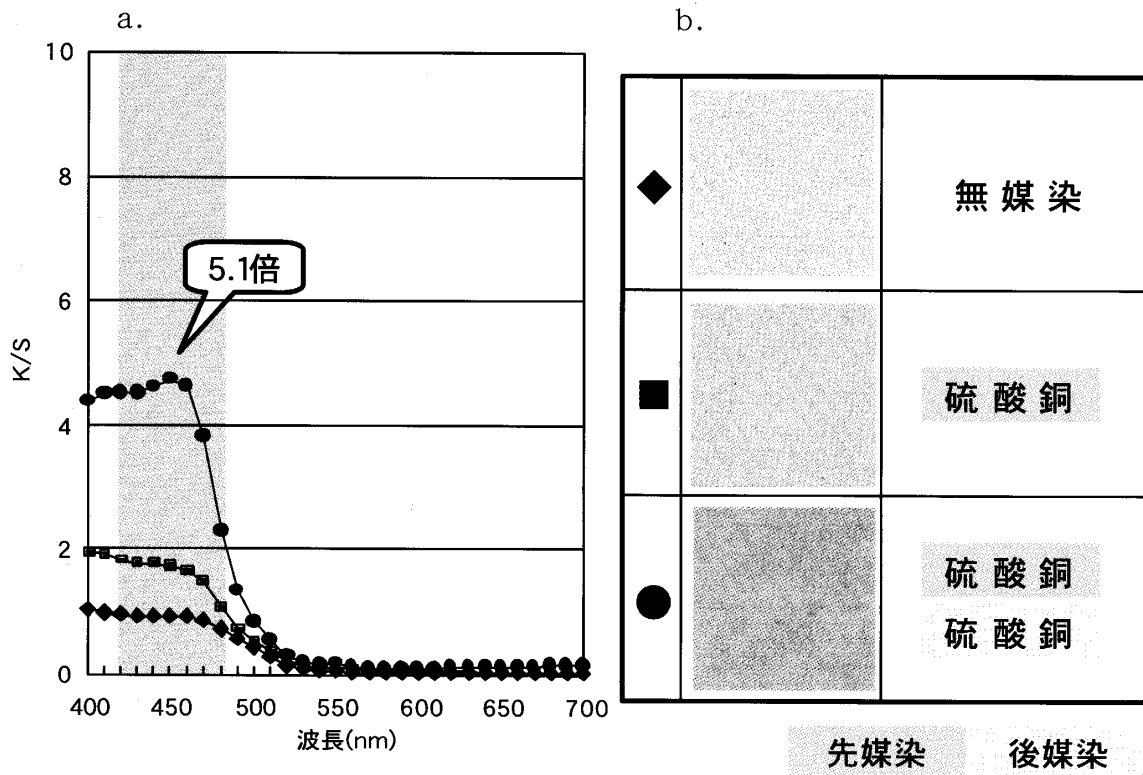


図 2. (a) うこんで染色した布の K/S スペクトルと (b) 色

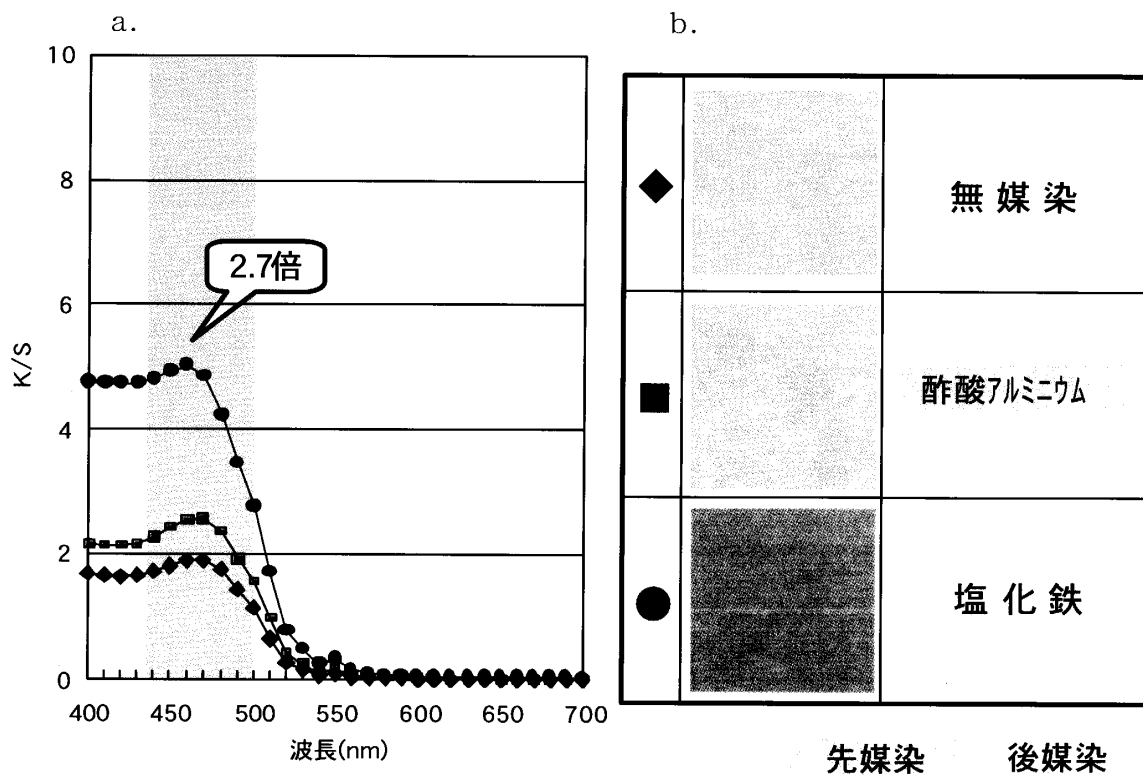


図 3. (a) くちなしで染色した布のスペクトルと (b) 色

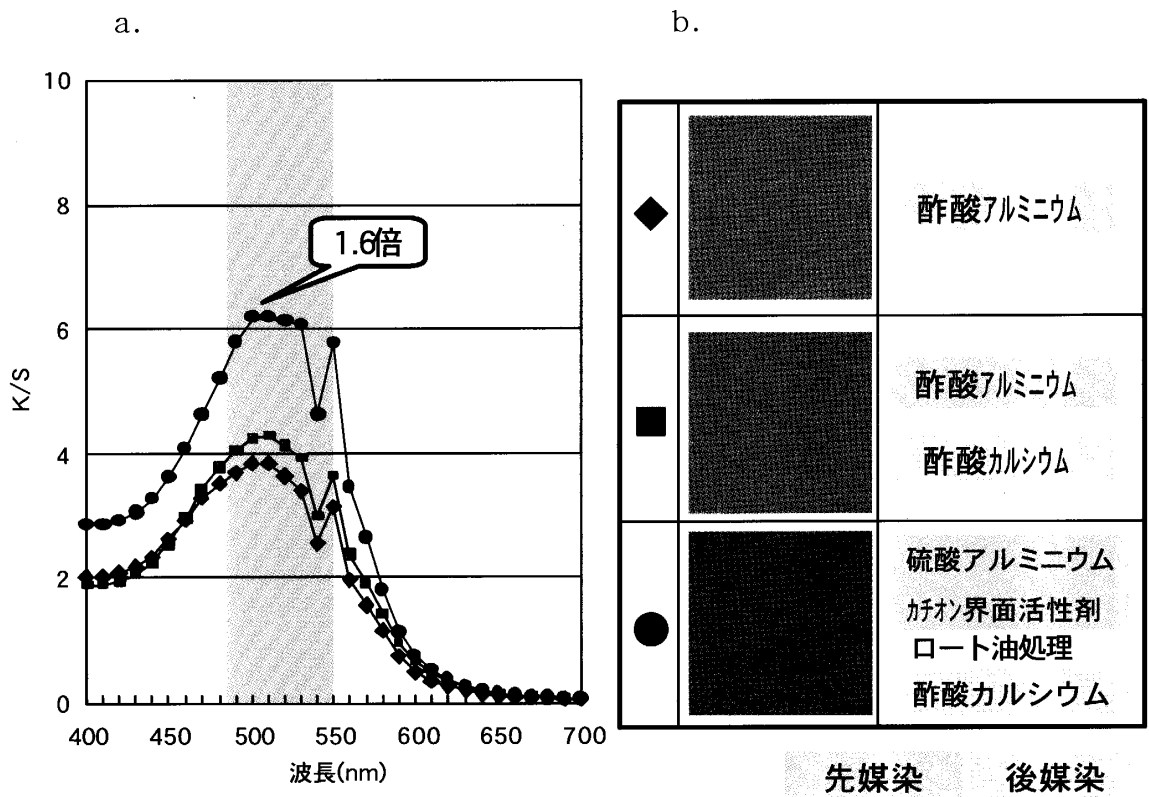


図4. (a)茜で染色した布のK/Sスペクトルと(b)色

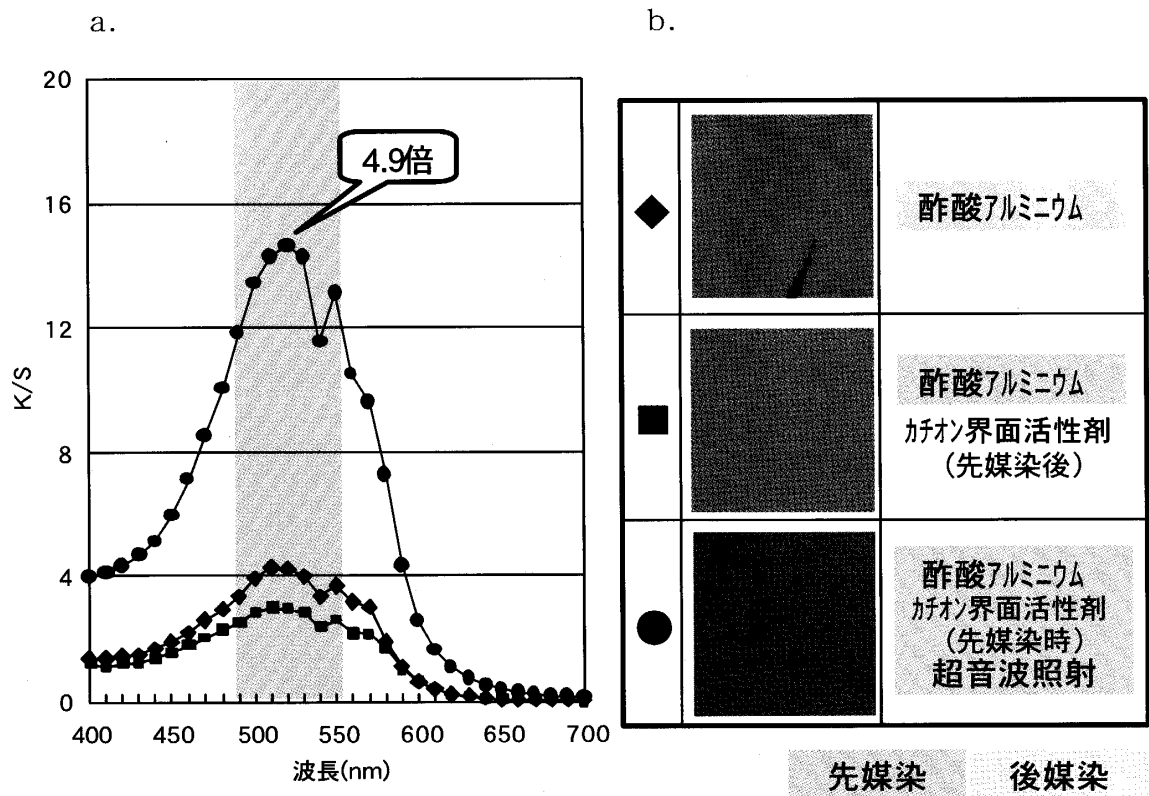


図5. (a)コチニールで染色した布のK/Sスペクトルと(b)色

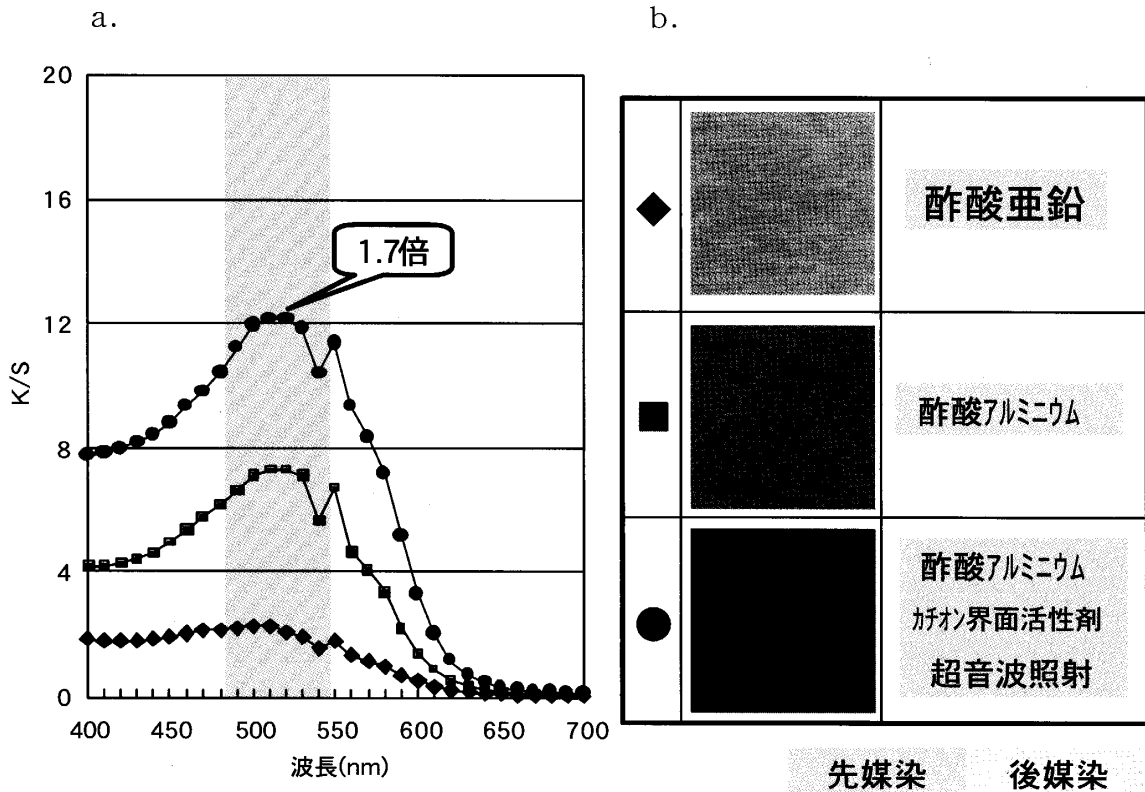


図 6. (a) 蘇芳で染色した布の K/S スペクトルと (b) 色

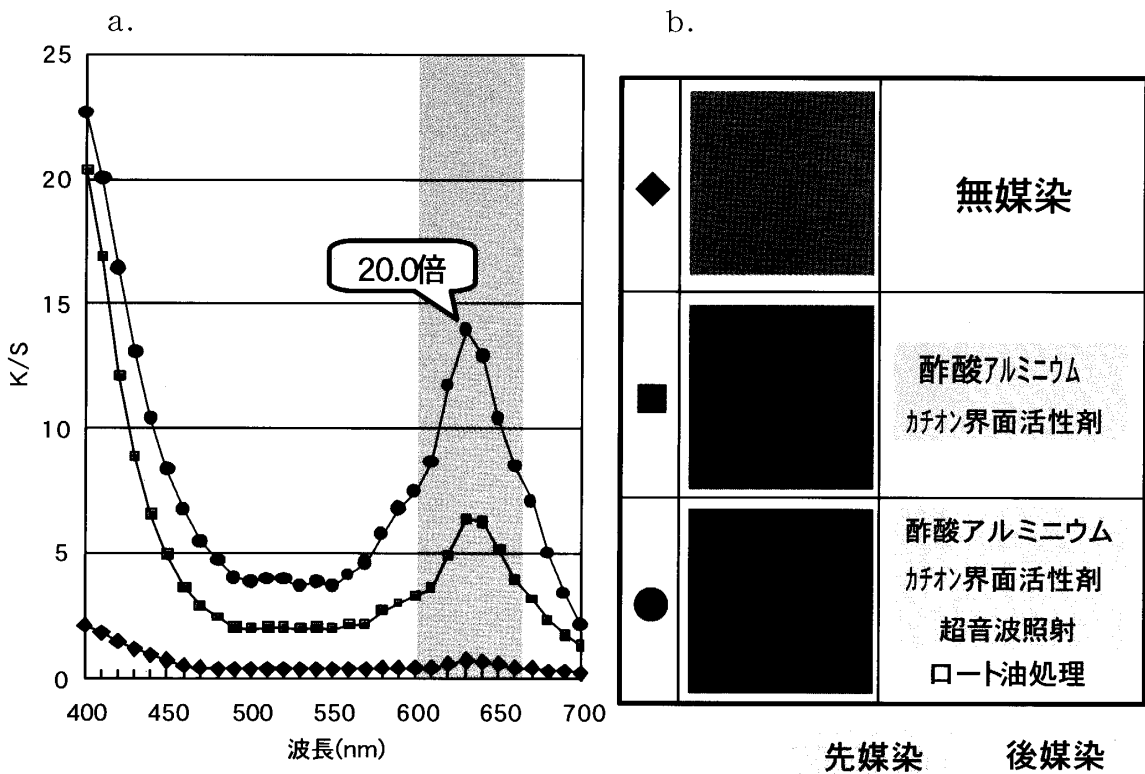


図 7. (a) 葉緑で染色した布の K/S スペクトルと (b) 色

なお、コチニールは、媒染剤を、塩化第一銅、酢酸第二銅、塩化第二鉄に変えると、それぞれ、濃色の赤紫、さらに赤い紫、朽ち葉色に染まる。

## 5. 蘇芳 (すおう) (Caesal pinia sapon)

蘇芳も歴史的に絹の染色に良く用いられてきた染料である。図 6 a に示すように、この場合には、酢酸アルミニウムによる先媒染により、かなり濃色化されたが、先媒染時に塩化ベンザルコニウムを 0.1% 加えると、さらに濃色化され、超音波照射により、十分濃い赤に染めることが出来た。各条件での染色物の色を図 6 b に示す。最後の方法で染めたものの堅牢度は、表 3 に示すように日光堅牢度、洗濯堅牢度共に不十分であった。特に洗濯堅牢度は、一度洗うとほとんど脱色されてしまい、極めて不十分である。珪酸ナトリウム、タンニン酸による後媒染を行ったものも、後者で多少の効果が見られたのみで、洗濯堅牢度は向上しなかった。コチニールと同様に蘇芳の場合も洗濯堅牢度向上のために、新たな工夫が必要である。

## 6. 葉緑 (桑) (Morus bombycis)

ここで葉緑とは、田中直製の桑の葉の抽出物 (緑葉エキス) を指す。主成分は、分子量が 900 程度の何種類かの葉緑素の混合物で、身の回りの木々の葉の緑の成分である。図 1 に示したように、葉緑素は、他の天然染料に比べて分子量が大きいため、これまで絹の工芸染色には用いられたが、綿、麻などのセルロース系繊維の染色は困難で、淡色にしかなかったとされてきた。染め重ねても濃くは染まらなかった。人類の歴史の中で、植物の緑はもっとも身近なものであったから、これは歴史の中での数々の工人の人知れぬ努力にもかかわらず、適切な方法が見つからなかったことを意味する。しかし綿は、数 nm のマイクロフィブリルが集積し同程度の大きさの空隙のある組織をもつ<sup>17)</sup>。一方分子量が約 1100 の C.I. Direct Black 75 や、分子量が 1500 に近い C.I. Vat Black 9 などは、繊維を始めとするセルロース系材料の染色に用いることが出来る<sup>18)</sup>。これらのことから、これまで見出されていなかった葉緑素の染色法を新しく作り出す可能性があると考えた。

綿の浸染において、これまでほとんど注意を払われなかった条件に染液の pH がある。例えば、染色の際

に硫酸ナトリウムを助剤として加えることは、日常的に行われる。この際も染液の pH には少し酸性になるがこのことに特に注意は払われていない。本研究室で、染色の研究を続けていた中山成子は、全ての染色液の pH を測定し、浸染を酸性 (pH < 5)、中性 (pH 6 ~ 7)、アルカリ性 (pH ≥ 9) の条件下で行ってきた。綿の濃色の染色が出来ることが見つかったのは、このような実験の結果であった。媒染剤はしばしばかなり強い酸性を示すから、注意せずに媒染後の染色を行うと、酸性条件のもとで染色していることになる。葉緑の染液の pH の調整は、pH を測定しながら希薄な炭酸ナトリウムまたは酢酸水溶液を加えることによって行った。特に、酢酸アルミニウムで先媒染した T シャツを染める場合には、T シャツが徐々に液を酸性にするので、10 分毎に pH を測定して所期の値に調整した。pH を中性に保つと濃色に染まることについては知る限りではこれまで研究として報告されていないし、工芸染色家も述べてはいない。なお、本論文の審査員 (外部) の指摘もあり、工芸染色かの山崎青樹による、絹布の緑染めについて触れておく<sup>19)</sup>。山崎は、葛、トネリコ、ヒルガオなどの葉を pH 9 の熱水で抽出した染料を用いて絹布を淡から中色の緑色に染色できることを示している。しかし、絹布については何も記述はなく、これまで中色にすら染まらなかったものである。絹布の染色については、静岡県浜松工業技術センターの茶葉抽出物による染色 (無媒染) があるが<sup>20)</sup>、これは実見したところでも淡色であった<sup>21)</sup>。

図 7 a に示した K/S 値は、それぞれ無媒染、酢酸アルミニウムと塩化ベンザルコニウムで先媒染し、pH 6.5 で染色したもの、および同条件で先媒染した後、1% のロート油溶液に一時間浸漬し洗浄後 pH 6.5 で超音波照射下で染色したものについての測定値である。3 番目の条件で得られたものは、無媒染のもの 20 倍濃く染まっており、この方法が極めて有効であることを示す。これにより、条件さえ守れば、誰でも簡単に綿を濃色に染めることが出来るようになった。これは大げさでなく、人々の歴史の上で、初めてのことである。

表 3 に示した 4 つの堅牢度の値も 3 級以上で実用条件を満たしている。実際に、T シャツを染めて、約 1 年放置しておいたところ、若干の退色が認められた



表 3. 染色布の堅牢度

	日光堅牢度	洗濯堅牢度		
		変退色	汚染	
			綿	絹
ウコン	4級	3-4級	4級	4-5級
くちなし	3-4級	1-2級	3-4級	5級
茜	3級以下	1-2級	4級	4-5級
コチニール	3級	1-2級	4級	3-4級
蘇芳	3級以下 (ほぼ退色)	1級以下	4-5級	4-5級
葉緑	3級	3級	3級	4級

表 4. 染色条件と結果のまとめ

	条 件		結 果		
	媒 染	染色	濃色化	堅牢化 (日光)	単純化
ウコン	硫酸銅(重ね媒染)	/	○	◎	/
くちなし	塩化第二鉄(先媒染)	/	◎	◎	/
茜	Al(先媒染)⇒ ロート油⇒ Ca(後媒染)	pH 中性	○	△	/
コチニール	酢酸アルミニウム + カチオン界面活性剤 (先媒染)	/	◎	◎	◎
蘇芳		/	◎	×	◎
葉緑		pH6.5	◎	◎	◎

が、天然染料で染めたものとしては、許容できる範囲の退色であった。

なぜ中性の pH 条件下でのみ葉緑素による綿の濃色染めが出来たのだろうか。水中では綿の繊維は、pH 4.5 以下の酸性では、正に、アルカリ性を含むこれ以上の pH では負に帯電する。中性付近では、綿繊維はわずかに負に帯電していることになるが、この条件で Mg を含む葉緑素分子と繊維中の正の対イオンの交換が行われやすいと考えられる。低い pH や高い pH では、繊維の正、負の帯電が強くなり、溶液中の正、負のイオンのドナン排除が強くなって、葉緑素も排除されるのではないか。近代科学が起こるまで、酸性、アルカリ性の概念はあったが、中性の概念は漠然としており、染液の pH を厳密に中性に保つことは出来なかった。このことが、技術の盲点となり、これまで、綿を葉緑素で染色することが出来なかったと考える。このように染色することは出来たが、化学的に確認された機構を知るためには、葉緑素の純粋な成分を用いた検討が必要である。

表 4 に各天然染料についての結果をまとめて示す。結果の欄の◎は十分な実用性能を示し、○はやや不十分な性能を、△と×は実用には不十分な性能を示す。図に示すように、ウコン、くちなし、コチニール、葉緑の染色性は、実用上意味ある程度に向上した。このことは本研究の手法が、他の天然染料による綿の染色にも応用できることを示唆している。また茜と蘇芳については、さらに検討を加えなければならないが、特に茜については、絹で、極めて日光堅牢度の高い‘重ね媒染法’を見出しているため、更なる工夫をする余地がある。

今回明らかになった天然染料の染色法は以下のとおりである。1. 金属塩の媒染溶液に少量のカチオン界面活性剤を加えること、2. 同種または異種の金属塩による重ね媒染が、ウコンと茜による染色に有効であること、3. 中性条件で葉緑の濃色な染色が出来ること、4. 超音波照射が濃色の染色に有効であること。

## 【参考文献】

- 1) Dominique Cardon: Teintures precieuses Mediteranee Pourpre—kermes—pastel, Musee des Beaus—Arts de Carcassonne (1999)
- 2) 河原一郎: 染色法、博文館東京 (1903)
- 3) 京都服飾文化研究財団編: モードのジャポニズム、京都 (1994) および同編モードのジャポニズム、東京 (1996)、京都服飾文化研究財団編: モードのジャポニズム、京都 (1994 および 1996)
- 4) 小見山二郎、宮崎由伊、中野麻子、実践女子大学生生活科学部紀要、43 (2005)
- 5) 鈴木洋行(倉敷紡績株式会社): 新植物原料素材の開発について、(独)日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第 120 委員会 第 106 回講演会要旨集 p.29、松山、(2005)
- 6) J. Komiyama M. Suematsu and S. Ogawa: Dyes in History and Archaeology 20, 102 (2005)
- 7) 毎年 1 回発行されている Dyes in History and Archaeology 20 に考古学と保存科学的関心からの天然染料の研究報告がなされている (文献 6)
- 8) 木村光雄: 自然の色と染め、木魂社、東京、(1997)
- 9) Y. Kobayashi, M. Kamimaru, K. Tsuboyama, T. Nakanishi and J. Komiyama: Textile Res. J. submitted
- 10) 洛東化成(株)斎藤和男: 私信 (2005.9)
- 11) A.Y. Leung and S. Foster eds. (小林彰夫、斎藤洋監訳): 天然食品・薬品・香料品の事典、p.248、朝倉書店、東京、(1999)
- 12) R. Chenciner: Madder Red A History of Luxury and Trade: Routledge Curzon, London (2000)
- 13) 長澤和俊、横張和子: シルクロード染色史、講談社、東京、(2001)
- 14) ジョーセフ・B・ランバート著、中島健訳: 遺物は語る、p.107、青土社、東京、(1999)
- 15) 上村六郎: 日本の染色、p.269、東出版、東京、(1974)
- 16) 小見山二郎、末松麻里央: 実践女子大学生生活科学部紀要、40、23 (2003)
- 17) Thomas P. Nevell: in J. Shore Ed., Cellulosics Dyeing, p.1, Society of Dyers and Colourists, Bradford (1995)
- 18) 有機合成化学協会編: 新版染料便覧、p.387、717、丸善、東京 (1970)
- 19) 山崎青樹、草木染め染料植物図鑑、p.5 および続草木染め染料植物図鑑、p.80、152、196、228、美術出版社、東京、(1987)
- 20) 前嶋義夫、植田浩安、石原彰浩、大石浩一、静岡県浜松工業技術センター報告、No.5、p.9 (1995)
- 21) 校正時の注記: '06年2月20日に山崎青樹氏の子息で草木工房を主宰する山崎和樹博士から、面談で緑染め技術について伺った。絹を対象とし、アルカリ性下で抽出した緑色素で、pH 6 の弱酸性で染めるとのことであった。綿は淡くしか染まらない。(文責小見山)細かい技術であるが、綿を中性条件下で濃色に染める本研究の提案とは異なる。