

植物染料の染色における金属塩効果

染織課 小橋川 順市

1. 目的

沖縄県では伝統工芸産業の振興策が強く叫ばれるようになった。なかでも琉球絣や久米島紬のような手工的繊維製品の生産振興は最も大きな課題となつている。例えば久米島紬のようにすべて植物染料を用い、泥染を行い、素朴な手織の技法で生産される製品は、希少価値もさることながらユニークな評価を得ていて、需要はのびる一方である。多くの離島からなる沖縄県の場合は、各離島の過疎化の歯止め策として、さらに婦女子の手仕事の提供として、染織業の生産振興をはかることはきわめて重要なことと考えられる。

このような県内の事情において、技術指導をになう当場の果すべき役割は大きく、特に製品の品質向上をはかるための試作試験研究は強く望まれている。

ついでには本報において、植物染料の染色に及ぼす諸因子を明らかにするとともに、従来経験的に行われがちな「染色」に合理性をもたせ、一層堅牢な染色がなされるように普及活動をはかることを目的とする。

実験においては植物染料に固形シブキ、エキス染料を使用し、絹糸の染色における各種金属塩の影響を主として測定し、最適染色条件を求めることにした。

2. 試料

2-1. 繊維

21中の6本合糸の絹糸(2±0.015)g

2-2 染料

シブキ、エキス(市販品)

デシケーター中で調湿して使用する。

2-3 金属塩

CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl

すべて一級試薬を用い、デシケーター中で調湿して使用する。

3. 実験方法

3-1. 染着量(率)の測定

植物染料は染着後に媒染処理をしなければならず、可染物中の染料を抽出して測定することは困難な点が多い。ここでは残浴濃度を元の染浴濃度から差引くことによつて、絹糸に吸収された染着量を求める方法を採用した。濃度の測定は日立101型分光光度計を用い、波長400m μ とした。

なお測定波長は自記分光光度計により可視部での吸収極大を示す400m μ を求めた。

3-2. 染浴のつくり方

蒸留水を用いて1.0g/lのシブキ染料溶液をつくり、東洋尹紙NO50で尹過して沈澱物をのぞき、さらに希釈して0.4g/l溶液とし、これを染色液として使用した。

3-3. 金属塩の各濃度のつくり方

本実験における金属塩濃度の範囲は各地の実際の水に含まれている金属イオンの濃度範囲を考慮して定めた。ただしNaClは染色において一般的に使用されている可染物重量に対するパーセントとした。

まず次表のとおりに区分して0.2g絹糸の染色に必要な15mlの液量に各金属塩がそれぞれ比例的に含まれるようにした。

第1表 $CaCl_2$

$CaCl_2$ mg/l	100	200	300	400	500	600
Ca^{++} ppm	36	72	108	144	180	216
ドイツ硬度(度)	5.06	10.08	15.12	20.16	25.20	30.24

第2表 $MgCl_2$

$MgCl_2$ mg/l	100	200	300	400	500	600
Mg^{++} ppm	25.24	50.53	75.79	101.05	126.32	151.58
ドイツ硬度(度)	5.89	11.79	17.68	23.58	29.47	35.37

第 3 表 NaCl

NaCl mg/l	400	1600	3200	4800	6400	8000
可染物重量に対する割合%	1.2	4.8	9.6	14.4	19.2	24.0

例えば第1表CaCl₂ において1.5g/l濃度液をあらかじめ作成しておき、これを次表に従つて順次希釈してゆくと、それぞれ求める濃度を得ることができる。

第 4 表 濃度のつくり方

1.5g/l 塩液量	1.0g/l 染液量	蒸留水量	総量	染液中の塩濃度
6 ml	6 ml	3 ml	15 ml	0.6 ml
5 "	"	4 "	"	0.5 "
4 "	"	5 "	"	0.4 "
3 "	"	6 "	"	0.3 "
2 "	"	7 "	"	0.2 "
1 "	"	8 "	"	0.1 "

3-4 浴比

0.2g重量の絹糸が十分に浸漬する液量として15mlを要した。糸(可染物)の重量が微量なため浴比は75倍となつていて、実用条件にくらべると大きい。しかし金属塩の影響などを検討する本報の目的にはさしつかえないものと考えられる。

4. 実験結果及び考察

4-1 シブキ染料の染着速度と各種金属塩の影響

シブキ染料の染着速度は金属塩の有無や温度に関係なく、染色初期においては極めて大きい、一定時間以後になると染着率の増加はきわめて小さい。この一例を示したのが第1図である。染色時間1時間以後の染着率の増加が小さいことが認められる。

4-2 染着に及ぼす染色温度の影響

(1) 染液に蒸留水のみを用いたとき(金属塩なし)

第2図に示す如く染着速度曲線は酸性染料や直接染料などの合成染料でよく知られているのと同じ形になっている。温度を高くすると染着速度はわずかながら大きくなるが、染着率としては低下する。

植物染料の染色においては軟水を用いるかぎり 50° ~ 70° が染色温度として最も適していると考えられる。

(2) 染液に硬度の高い水を用いたとき(金属塩含有)

第3図の結果を得る。温度の影響はあまり顕著ではないが、 70° の染着率が最も高く、これをさかいに 50° 、 90° とそれぞれ低くしても、又は高くても、染着率が低下しているのが興味深い。

概していえることは植物染料の染色においては、染液の水質を判断することが最も大切であり、染色温度については染液の水質を問わず、 70° が最もよいと考えてさしつかえない。

4-3 種々の温度における金属塩の染着に及ぼす影響

前記4-2項目をさらに詳細に試験した結果は第4図、第5図、第6図に示す。

染色温度は 50° 、 70° 、 90° に区分して染色液に添加する金属塩濃度は CaCl_2 300 mg/l、 MgCl_2 300 mg/l、 NaCl 1.3 g/lとした。

これは CaCl_2 と MgCl_2 が硬度15に相当し NaCl が可染物重量の10%に相当する。

4-4 金属塩による染着促進効果の例

前記実験結果4-2項目の第2図と第3図の中からそれぞれ最も染着率の高い染着曲線を抜き出して両者の染着率の差を比較してみると、金属塩の染着促進効果のはつきりと知ることができる。

またいずれも10分以内でかなりの染着が起つており、それ以後1時間以内までの増加が顕著でないことも理解できる。金属塩を添加した場合は染着率自体は明らかに三者が $\text{NaCl} < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2$ の順に増大していて、第7図から金属塩の影響による染着増加率を計算してみると次のようになる。

金属塩を含有しない状態での染着率(%) 32

金属塩を含有する状態での染着率 (%) 52

$$\frac{52-32}{32} \times 100 = 62.5\%$$

約62.5%の増加となつている。但し第2図と第3図の可染物重量に0.005gの差がある。しかしそれほど大きな影響は与えないと考えてよい。

4-5 金属塩濃度の染着に及ぼす影響

カルシウムとマグネシウムの両金属を対象とし、かつ濃度は600mg/lを上限とした。結果は第8図に示すとおりである。

硬度が高くなるにつれて染着率も上昇しているのが特徴的である。

沖繩のような石灰岩地層では硬度が20度前後と高く、いわゆる硬水に近いのだが、植物染料の染色にはよい結果をあたえる原因となつている。

4-6 平衡染着曲線

平衡染着時間は約4時間であるが、ここでは便宜上1時間の染色を行つたので厳密には近似的である。しかし前述の通り、シブキの染色においては10分前後でかなり染着し、それ以後の増加はそれほど顕著でないので、1時間染色でもさしつかえないと考えられる。

(1) Ca含有染着曲線

第9図は縦軸に染着量を、第10図は縦軸に染着率をそれぞれとつたものである。第9図においては染料濃度が増加すると、染着量もやや比例的に増えていき、このことは染料濃度が大きいほど短時間に十分な染色を行うことができることを意味する。

つまり植物染料の染色においては、染色用水質とともに染料濃度は染着量に及ぼす最も大きな条件といえる。しかし染色用水質の問題はどちらかと言えば、染料濃度が小さいときに大きく作用し、染料濃度が漸次大きくなるにつれてそれほど影響しないのにくらべ、染料濃度自体はかなり大きな割合で染着量に影響している。つまりこの結果は染料濃度を大きくするためには浴比を小さくした方が経済的であることを意味するので、染色に支障のないかぎりには浴比は小さいほどよいことになる。総糸の染色においては可染物重量の10~20倍の範囲内で調整したらよい。

ところで第10図から判断すると染料濃度が漸次大きくなつても6g/l~11g/lまで染着率として近しい数値を示し、約20%以下の割合でしか染料を吸収してないので、染料の経済性も考慮しなければならない。なかなか入手に困難な植物染料であれば、本実験における染色

条件において $6g/l$ 程度の染料濃度にして、二度染、三度染と繰り返した方がよいと思われる。

望ましい実際の染色条件をまとめてみると次のようになる。

- i 染色用水 硬水がよい
- ii 浴比 $10 \sim 20$ 倍
- iii 染料量 $6 \sim 8g/l$
- iv 染色温度 $70^\circ C$
- v 染色時間 30 分

(2) Mg 含有染着曲線

第 11 図及び第 12 図に示すが基本的には前記 Ca 含有染着曲線と同一の効用である。

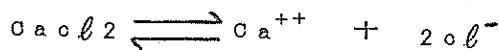
4-7 金属塩による染着率増大の理由

植物染料の染色においては、これまで述べたように、金属塩の存在が染着率を大幅に増大する。しかもこの増加の程度は金属塩の種類と量に応じて変化する。このような現象は直接染料による木綿の染色など一般の合成染料による染色においてもよく知られているものである。

シブキ・エキス染料は混合物であるので金属塩による染着率の増大の理由を断定することはできないが、一応次のように考えられる。

まず絹は乾燥状態では中性であるが、これを水中に浸した場合には、表面電位といわれる負の電位差をもち、繊維表面が微弱ではあるが負に帯電する。

一方、シブキ・エキス染料は媒染染料ではあるが、それが充分に水に溶解することからみて、水中では少くとも一部は解離して負のイオンになる。従つて純水中の染色では繊維の負イオンと染料の負イオンの反発のために染着が抑制される傾向にある。ここで金属塩を添加すると、例えば



で明らかのように、金属イオン(正)が生ずるので、これが繊維の負の電気を中和する。これにより反撥力が消失するので、染料と繊維との接近は容易になり、染着率が増大すると考えられる。

一般の染色において NaO を添加するのはこのような目的であるが、シブキ・エキス染料の場合 NaO の効果が直接染料の場合などよりはかなり小さいのは、上述した染料の解離が直接染料にくらべて小さいことによると考えられる。このことは金属塩を添加しなくとも、かなり染着することによつてもうかがわれる。

4-8 繊維断面の顕微鏡観察

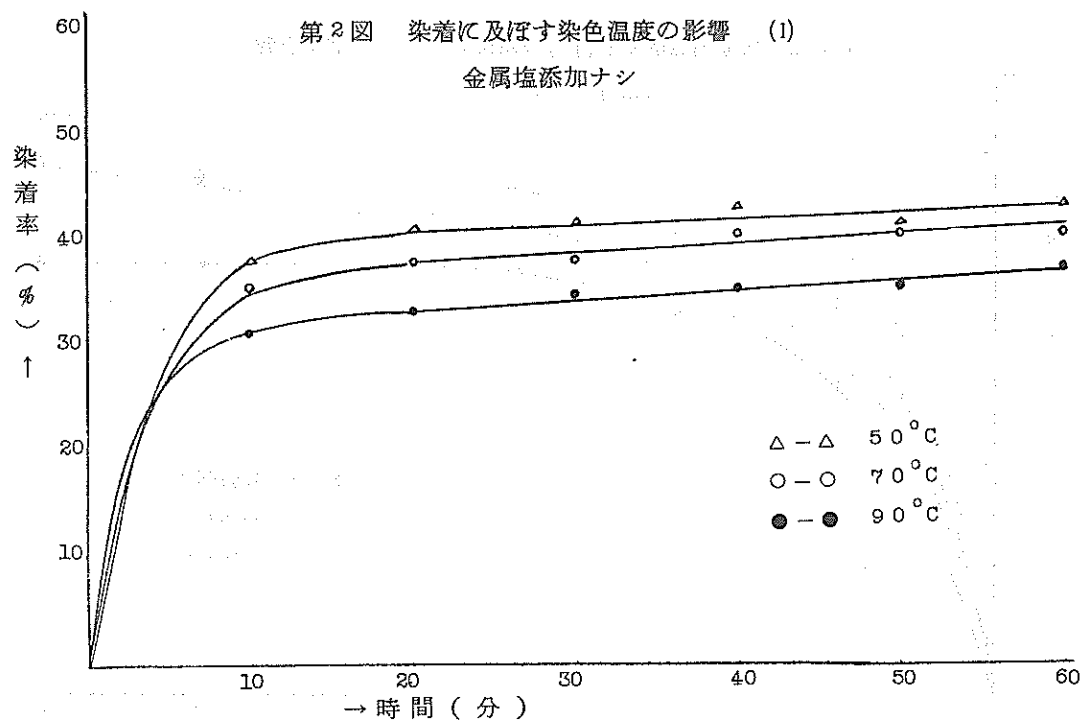
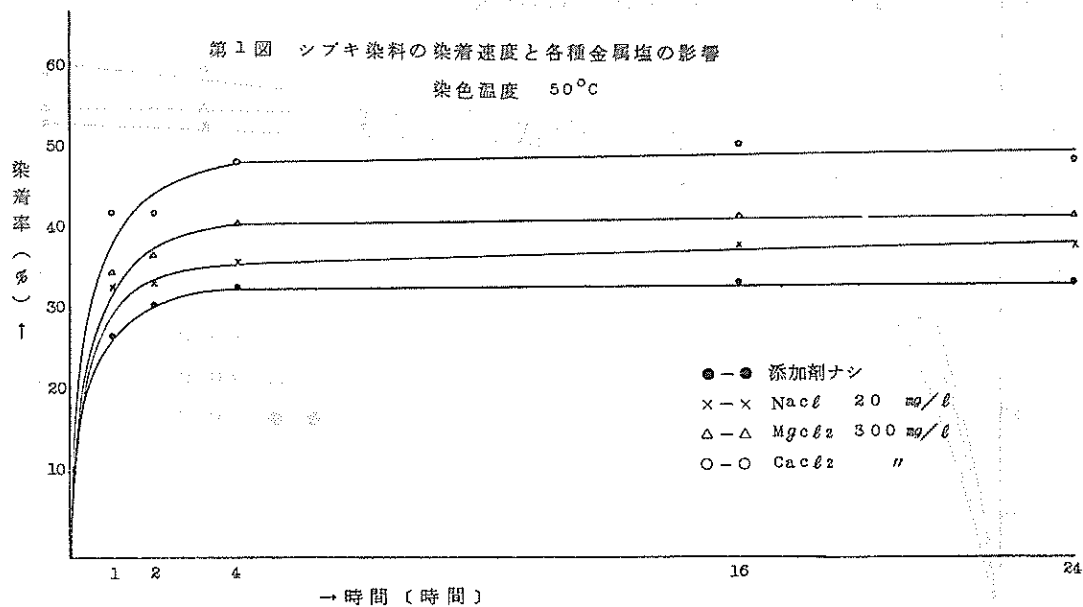
シブキ・エキス染料で染色した繊維断面を観察すると、染料が繊維内部まで拡散していない。

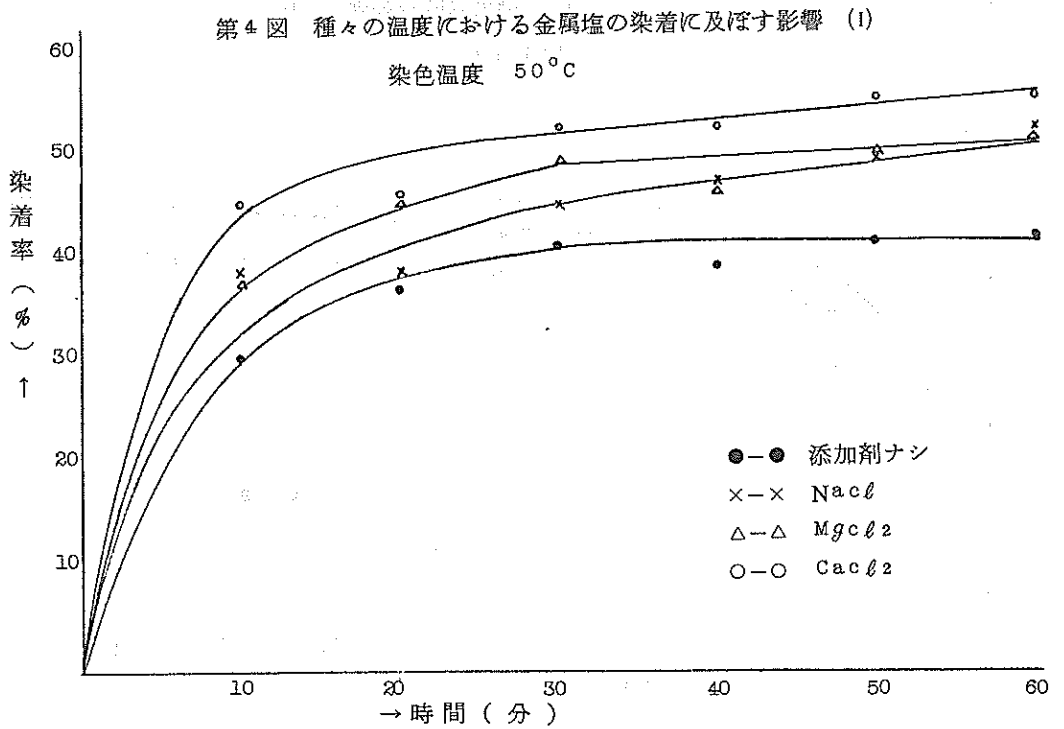
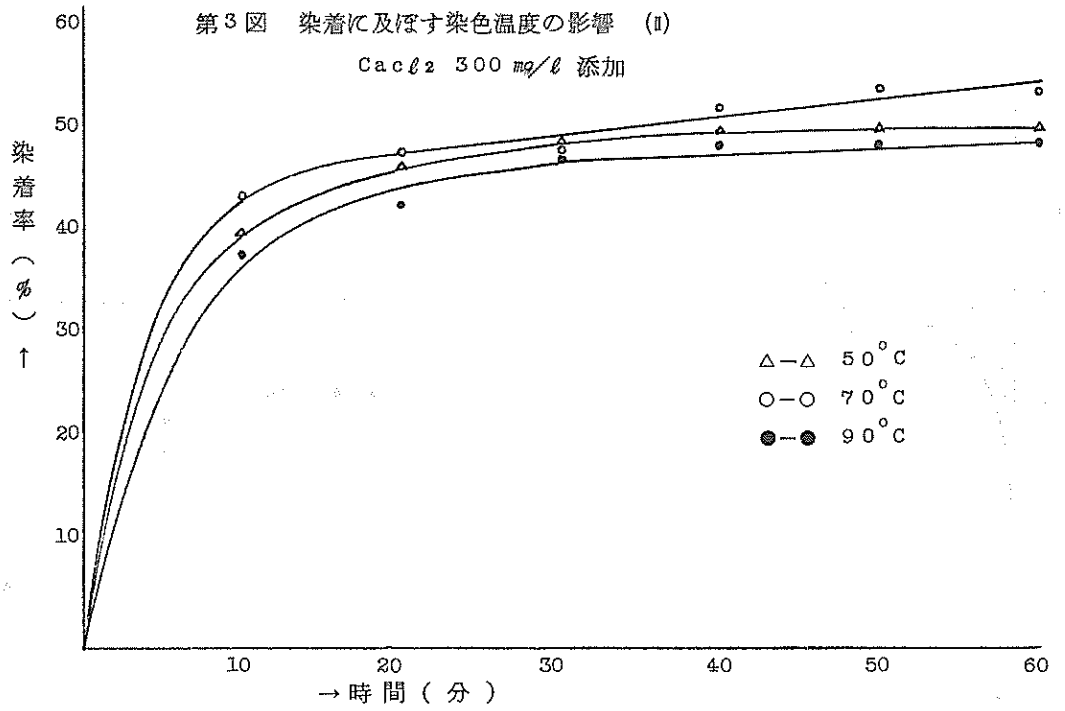
繊維表面のみが環状に染着していて、いわゆる表面染着の状態にある。一般に化学染料は繊維内部まで拡散するのに比べ、表面染着は植物染料の特徴といえる。

参 考 文 献

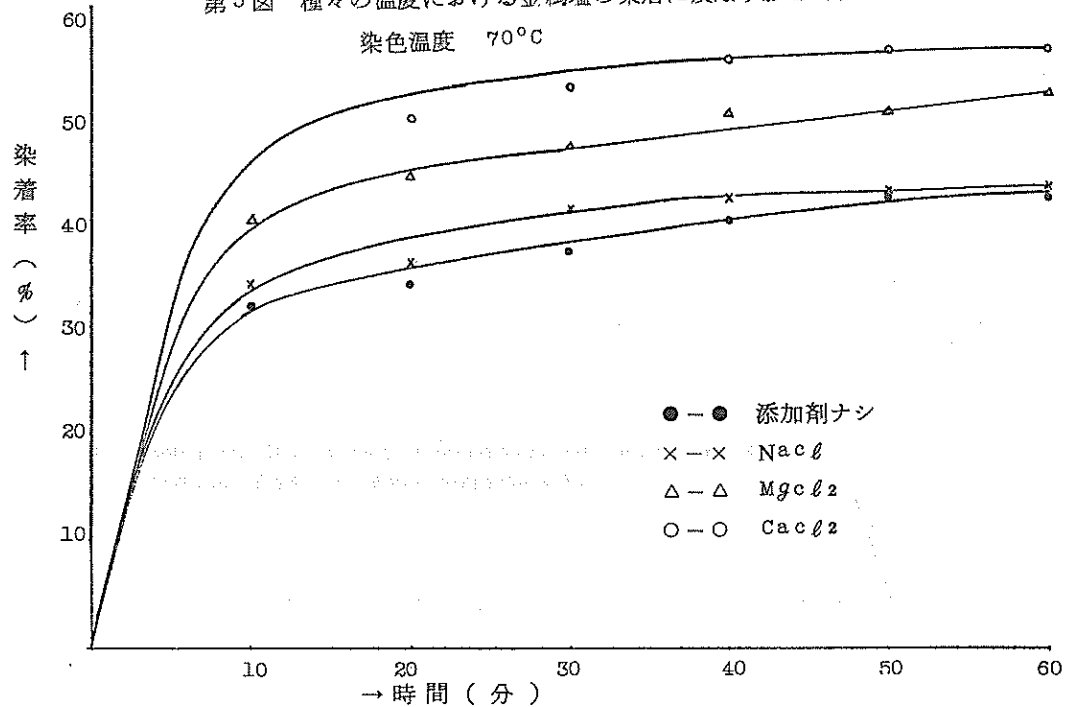
黒 木 宜 彦 : 染色理論化学 (槇 書 店)

日本学術振興会染色加工第120委員会:染色加工講座(共立出版)

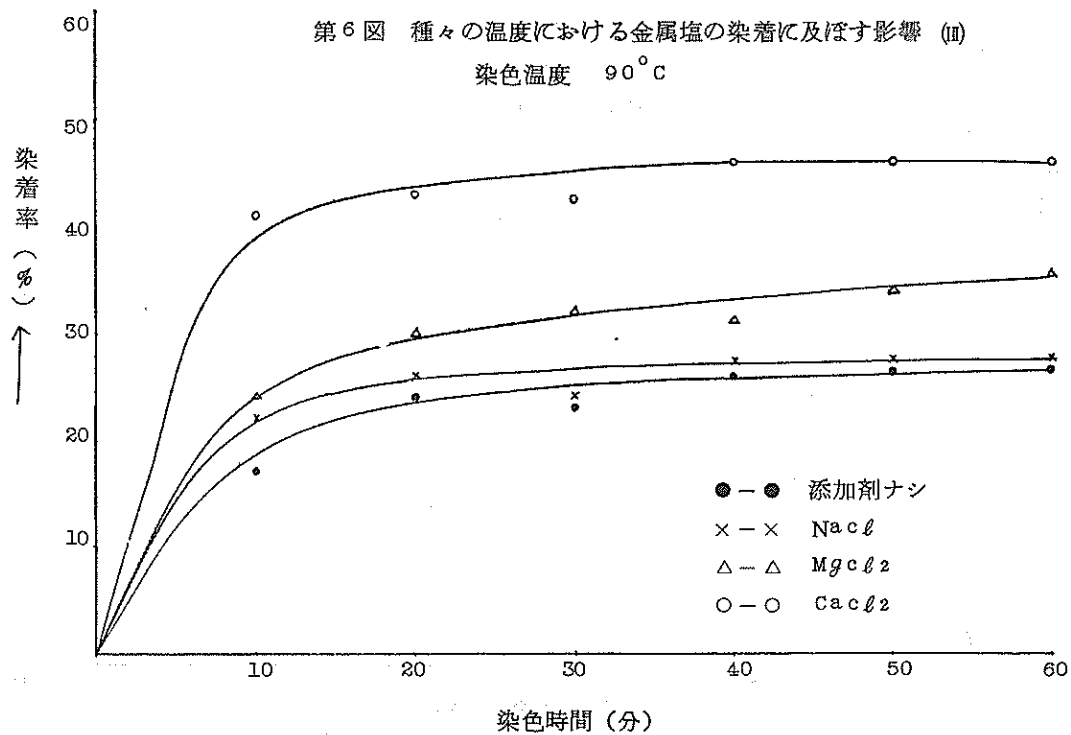




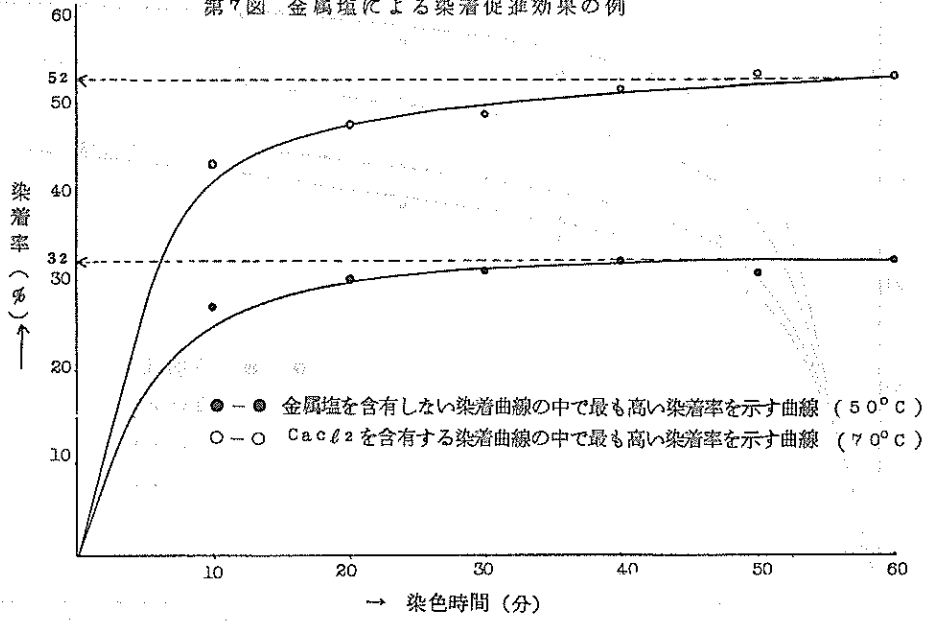
第5図 種々の温度における金属塩の染着に及ぼす影響 (II)



第6図 種々の温度における金属塩の染着に及ぼす影響 (III)



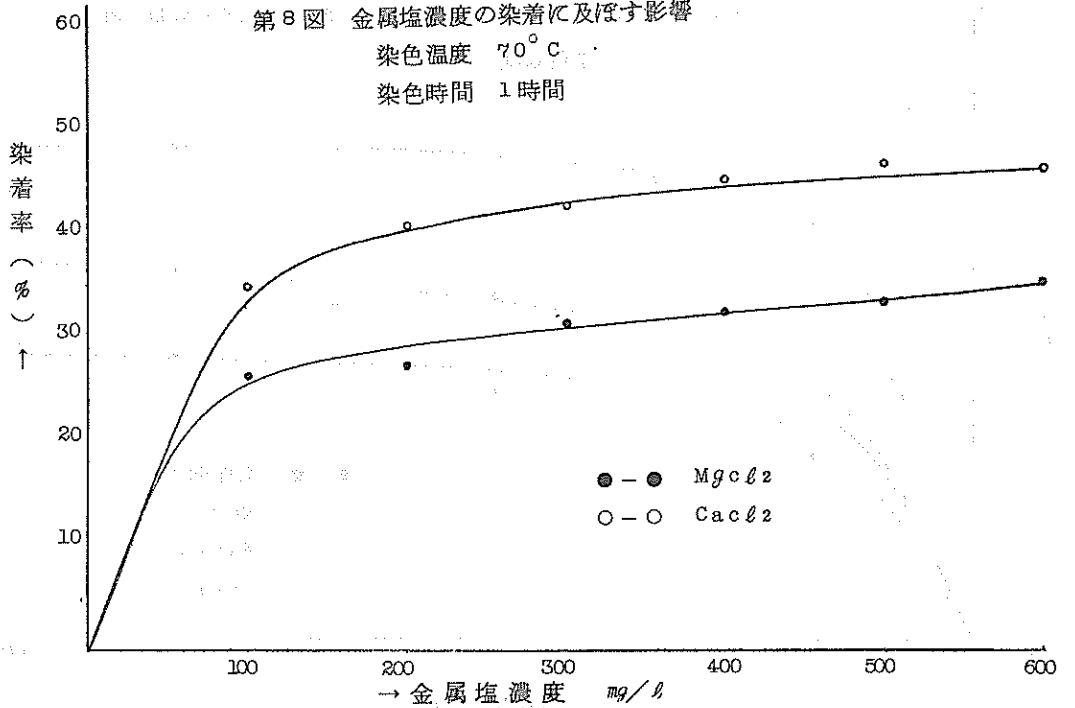
第7図 金属塩による染着促進効果の例

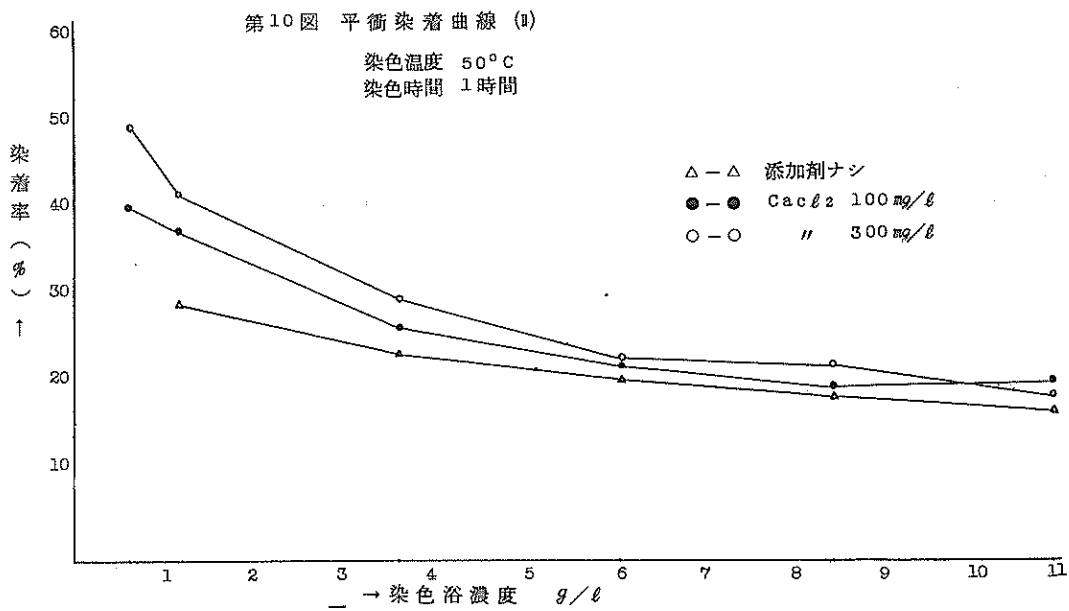
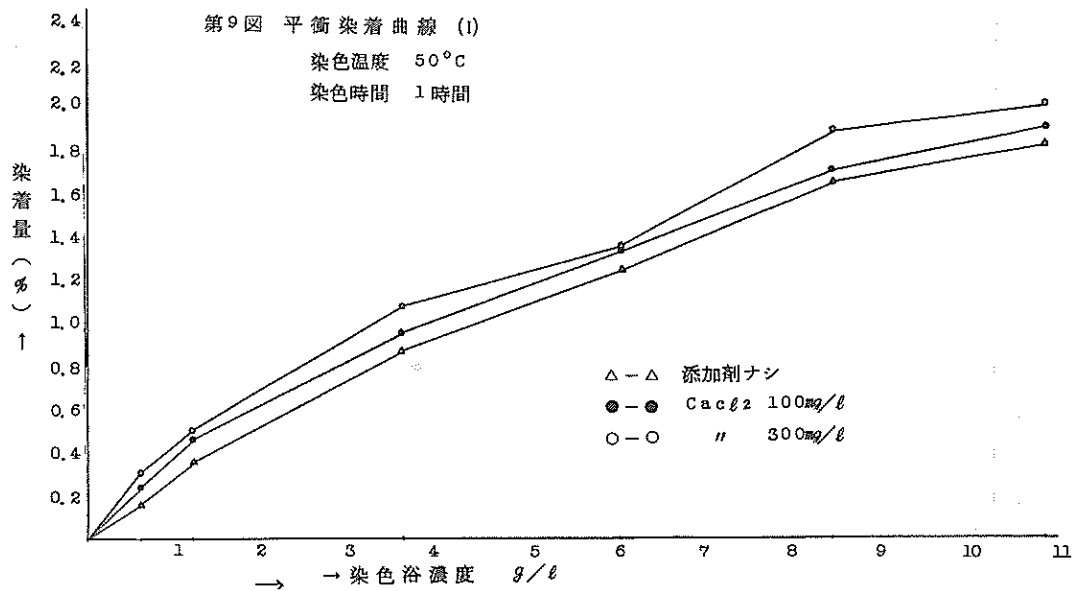


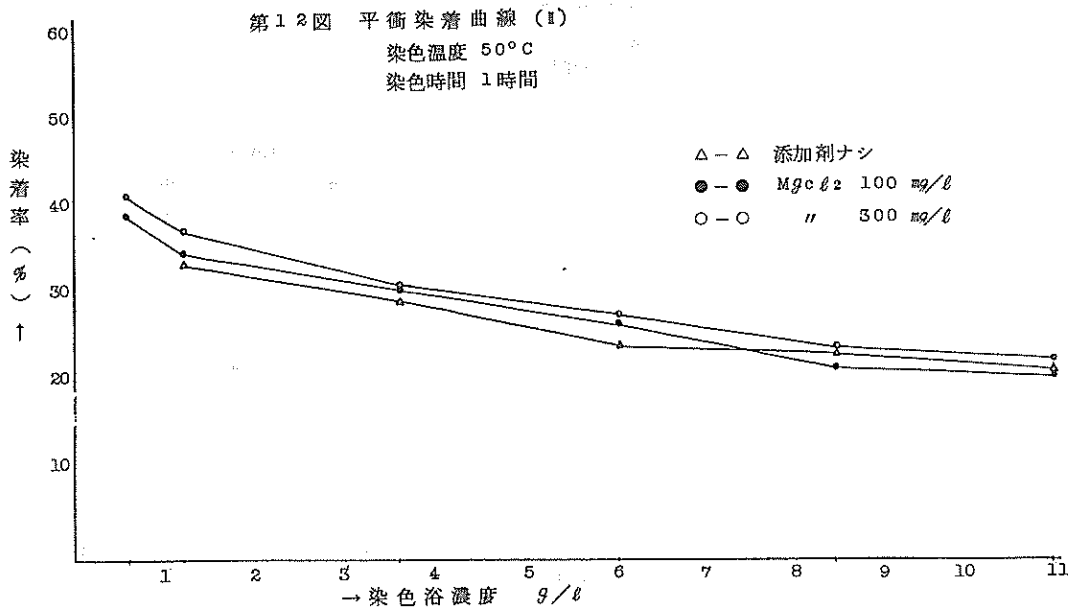
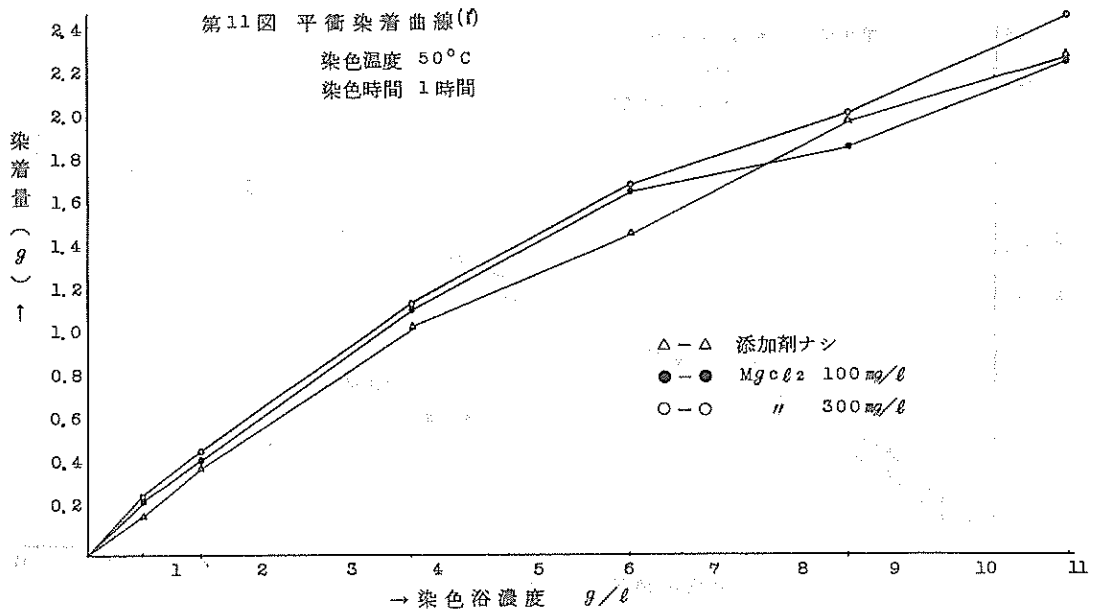
第8図 金属塩濃度の染着に及ぼす影響

染色温度 70°C

染色時間 1時間







編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。