

# カチオン化剤処理綿布の天然染料染色における濃染

## *Deep Dyeing of Cotton Fabrics by Natural Dye after Pretreatment with Cationization Agent*

野澤 繁夫\*

Shigeo Nozawa

(1999年9月10日 受理)

The combination effects of dyeing with a vegetable mordant dye and pretreatment with a cationization agent for deep dyeing on the cotton material were investigated. These cationization agents can cationize the cellulose fiber. The white cotton fabrics were dyed by a mordant dye such as the coats of onions after pretreatment with the cationization agent, using some kinds of metallic salts. Onion ( the coats of onions ) has been used in Europe from old times as the utilization of waste material. It is cheap and easy to get some amount of them and to be kept well. Quercetin included in flavonols is the main chromogen in the extracted materials of onion with hot water. The color and the color fastness of dyed cotton fabrics were investigated. In addition, they were compared with those of the cotton fabrics untreated with the cationization agent. The results indicated that the cotton could be deep dyed with onion mordant dyeing after pretreatment of the cationization agent. The color fastness stood the tests under the lower standards, depending on the kinds of mordants, although the effects of cationization pretreatment were not clear.

キーワード：カチオン化剤，綿布，天然染料，セルロース系繊維，改質，濃染化前処理剤，媒染，媒染剤，媒染法，植物染色

### 1. はじめに

最近の天然染料による染色への取り組みは、エコロジーへの関心の高まりと相まって、簡単には見過ごし難い分野ようになってきた<sup>1)</sup>。

天然染料として媒染染色タイプの植物染料を、素材として木綿を取り上げたとき、色素については、概して染着能力があまり高くなく、木綿については、被染性能は元来低く、両者の組み合わせによる濃染色化は、そのままでは困難となる。しかしながら、主としてセルロース系繊維のカチオン化改質に用いられる市販カチオン化剤には、改良がなされつつ、新たに天然染料

染色のための現代版呉汁下地、すなわち濃染化前処理用薬剤として、用途の示されるものが出てきた。これによって、現代求められる効率性の優れた技法として、天然染料の濃染化の可能性が示唆されており、また、この手法の活用による展開として、染色加工技術に新たな幅がもたらされている<sup>2)</sup>。

そこで、木綿を素材とし、媒染染色タイプの植物染料を用いる染色と、当該市販カチオン化剤による濃染化前処理との併用について、その実用性を調べた。今回は、天然染色材料として玉葱（タマネギ）外皮を取り上げた。すなわち、白綿布を同上のカチオン化剤で処理し、数種の一般的な金属塩媒染剤を用いた後媒染法を採用して、玉葱外皮による媒染染色を行ったのち、それらの被染物の色彩性を検討すると共に、各種染色

\* 生産技術部 高分子表面加工グループ

堅牢度を試験した。同時に、カチオン化剤未処理の場合との比較検討も行った。

玉葱外皮は、特殊な天然物でなく、身近な廃物利用の色料とし、比較的容易かつ安価にある程度の分量が入手でき、保存性にも優れ、古来欧州で使われてきた。玉葱外皮の熱水抽出物の主色素種は、フラボノール類に属するケルセチン<sup>3)-6)</sup>であり、天然繊維全般を比較的よく染めるといわれている<sup>7)-17)</sup>。大阪府下においても、泉州玉葱という特産品が、泉州地域を特色付ける農産物として産出されてきた。

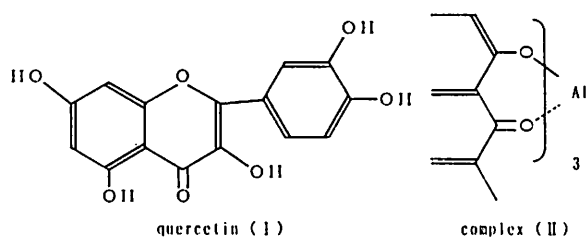


図1 ケルセチン(I)とその錯体(II)  
Quercetin ( I ) and its complex ( II )

図1に示したように、玉葱外皮に含まれる主要色素成分ケルセチン(I)は、媒染剤のアルミニウムイオンに配位し、(II)の部分構造のような錯体を形成するとされる<sup>18)</sup>。媒染とは、そのような水不溶性化を伴う錯体生成により、繊維への付与染料(媒染型色素)を定着させて離脱し難くし(湿潤堅牢度増進等)、色素と媒染剤のもつ金属質との電子的相互作用による呈色、即ち色相変化を伴っての色合いの尖鋭化(スペクトルのシャープ化)と色濃度上昇(吸光増大)が起こる現象を意味する。また、媒染剤をかえると違った色合いの染色ができる(多色性)。媒染効果(色相変化を伴う発色と定着)は、素材と染料と媒染剤との組み合わせにより、大きくもなり、小さくにもなる<sup>18)-21)</sup>

## 2. 実験方法

### (1) 素材(試料布)

JIS規格による染色堅牢度試験用添付白布の綿かなきん3号(JIS L 0803)をカットし、これを白綿縫糸でハンカチ状縫製品(寸法:約23×21cm,重量:約5g)とした上で、試染等に供した(白綿布試料を、殊に色

彩評価上、染め下としてのブランクとする)。なお、2枚1組を1試料とした。

### (2) 天然染色材料

玉葱外皮は、市販品の玉葱より、染液調製の直前に採取して使用した。

### (3) 薬剤

#### (A) カチオン化剤

市販カチオン化剤として、濃染剤KLC-1及びKLC-1固着用アルカリ剤KLCソーダ(共に(株)田中直染料店製)をそのまま用いた。なお、これは、主としてセルロース系繊維のカチオン化改質に適用され、第4級アンモニウム基をカチオン中心として有し、セルロースの水酸基に対する反応基をも有した反応タイプといわれている<sup>22)-23)</sup>。

#### (B) 媒染剤

媒染剤には、媒染染色タイプの天然染料に対して一般によく使われる数種の金属塩として、カリ明礬(硫酸カリウムアルミニウム(III)・12水塩 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 化学用)、無水塩化錫(II)( $\text{SnCl}_2$ , 一級)、無水硫酸銅(II)( $\text{CuSO}_4$ , 一級)、無水塩化鉄(II)( $\text{FeCl}_2$ , 一級)、無水塩化鉄(III)( $\text{FeCl}_3$ , 化学用)、酢酸クロム(III)・1水塩( $\text{Cr}(\text{O}(\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 化学用)、そしてクロム明礬(硫酸カリウムクロム(III)・12水塩( $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 一級))を供試した。

#### (C) その他

カチオン化剤による加工後の中和では、90%酢酸を用いた。

### (4) 染色加工手順

#### (A) 湯洗

浴比50:1の水を35℃程度に加温し、試料布を投入した。時々かきまぜながら、さらに加熱して10分間煮沸したのち、これを40℃を下回るまで放冷し、遠心式脱水機で脱水した。ここで、カチオン化剤前処理を行わない場合、次の染液処理へ移った。

#### (B) カチオン化剤前処理

浴比50:1の水を加熱して80℃に達したのち、KLC-1を10cc/L(対浴)となるよう攪拌下で加え込み、引き続きKLCソーダを20cc/L(対浴)となるように添加した。次いで、液温を80~90℃の範囲に保ち、湯洗済みの試料布を投入した。その後、80~90℃で60分間処理したのち、引き上げ、低温湯を用いて十分にすすぎ洗いし、遠心式脱水機により脱水した。

浴比50:1の水を加熱して40℃に達したのち、90%酢酸を5cc/L(対浴)となるよう攪拌下で加えた。次いで、液温を40~50℃の範囲に保ち、KLC-1処理試料布を投入した。その後、40~50℃で10分間処理したのち、

引き上げ、低温湯を用いて十分にすすぎ洗いし、遠心式脱水機によって脱水した。これを日陰で吊り干し自然乾燥させた。

#### (C) 染色液調製 (染料抽出)

50%owf相当の玉葱外皮を、玉葱外皮の重量に対して140倍容量の水に常温下で投入し、加熱した。20分間煮沸後、40℃を下回るまで放冷したのち、ガーゼ2枚重ねで漉し、次いで定性用濾紙を用いて濾過した。濾過された抽出液から浴比50:1相応の染浴を得た。なお、濾過については、熱水抽出液の自然冷却による懸濁を避けるよう留意して素早く行い、また、調製染浴に対し、染色に試用する直前まで透明度を保つため、30~40℃の範囲で保温することとした。

#### (D) 媒染剤溶液調製

媒染剤溶液については、浴比を50:1に統一した。水溶液濃度は、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ による媒染(以下、カリ明礬媒染とする)では、1.20g/L(即ち6%owf)とした。 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ による媒染(以下、同順にSn(II)媒染、Cu(II)媒染、Fe(II)媒染、Fe(III)媒染、Cr(III)媒染、クロム明礬媒染とする)では、0.60g/L(即ち3%owf)とした。

#### (E) 染液処理

調製染浴を35℃程度とし、湯洗のみ行った試料布もしくはカチオン化剤処理試料布を投入した。時々かきまぜながら、さらに加熱して20分間煮沸後、これを40℃を下回るまで放冷した。次いで、これを流水によって十分にすすいだのち、遠心式脱水機により脱水した。無媒染染色の場合、これを日陰で吊り干し自然乾燥させた。

#### (F) 媒染剤処理 (後媒染)

媒染剤溶液を35℃程度まで加温し、染色試料布(未媒染)を投入した。時々かきまぜながら、さらに加熱して20分間煮沸後、40℃を下回るまで放冷した。次いで、これを流水によって十分にすすいだのち、遠心式脱水機により脱水した。これを日陰で吊り干し自然乾燥させた。

#### (5) 染色堅牢度

JIS規格による繊維系の一般的な染色堅牢度試験として、耐光(JIS L 0843(第3露光法))、耐洗濯(JIS L 0844(A-1号))、耐乾・湿摩擦(JIS L 0849(摩擦試験機II形))、耐汗(JIS L 0848)を行った。

#### (6) 測色

(株)日立製作所製907形カラーアナライザーで $L^*a^*b^*$ 表色系によって測色し(標準の光:  $D_{65}$ 、視野: 2度)、色彩性についての評価を行った。

### 3. 結果と考察

#### (1) カチオン化剤処理による白綿布試料の外観変化

白綿布試料にカチオン化剤処理のみを行い、測色したところ、表1のような結果が得られた。すなわち、若干の黄方向への色付き並びに僅かな明度低下が示されたが、ブランク(白綿布試料)に対する色差の $\Delta E^*ab$ 値は2程度であり、目視でもほとんど変着色は認められなかった。なお、色彩以外でも、手触りを含めた外観上の変化は特に認められなかった。

#### (2) カチオン化剤前処理を伴わない玉葱媒染染色

カチオン化剤前処理を行わずに染め上げた玉葱媒染染色試料綿布の測色結果を表2に示す。玉葱外皮については、木綿等のセルロース系繊維も比較的よく染まるといわれているが、本報での染色方法・条件の下では、同表に示されるような色彩性が得られた。しかしながら、全般的な肉眼による色濃度の評価は、淡い染まり具合といった視感であった。測色の全体的傾向としては、色相については、黄赤ないし黄系、明度については、比較的高い範囲に分布、彩度については、くすんだないし灰みの結果となった。Fe(II)媒染では、 $L^*$ 値として、反射率的には最も濃染が得られたが、鮮やかさの面では、 $C^*$ 値が無媒染も含めた媒染剤別で最低のごく低い彩度となり、色相変化を伴う発色として、玉葱染色でも特徴ある色合いを示した。染め下からの $\Delta E^*ab$ 値での色差は、有媒染が無媒染を上回り、Fe(III)媒染が最大であった。

カチオン化剤未処理において、無媒染から有媒染への色彩値の変化の倍率は、媒染剤を通じての平均として、 $(100-L^*)$ 値について、約1.3倍、染め下を基準とする $\Delta E^*ab$ 値について、約1.2倍、 $C^*$ 値について、約1.1倍であり、それぞれ1倍以上の媒染効果が得られた。

また、カチオン化剤未処理での媒染効果を検討するため、カチオン化剤未処理における無媒染染色試料綿布の色を基準とする有媒染の色差を表2より算出した結果を表3に示す。染色品としての色濃度とは別に、色相差指標の $\Delta H^*$ に関しては、Cr(III)媒染のように2程度しか色相変化がないものもあるが、カリ明礬やFe(II)媒染では、それらが示す感覚的に目立った差違とも十分に合致した数値となった。

#### (3) カチオン化剤前処理を伴う玉葱媒染染色

カチオン化剤前処理を行って染め上げた玉葱媒染染色試料綿布の測色結果を表4に示す。目視によって色濃度を評するならば、全般的にしっかりとした中~濃色といった視感であった。測色の全体的傾向は、色相

表1 加わ化剤処理試料綿布のL\*a\*b\*表色系による測色  
Color data of the cotton fabric sample treated with the cationization agent by L\*a\*b\* color system

	L*	a*	b*	C*	h=tan <sup>-1</sup> (b*/a*)	ΔE*ab
加わ化剤処理試料綿布	93.64	-0.55	4.68	4.71	96.7°	2.09

[脚注] ΔE\*ab: ブランク(白綿布試料)を基準の色とする色差

表2 玉葱媒染染色試料綿布(加わ化剤未処理)のL\*a\*b\*表色系での測色

Color data of the cotton fabric samples ( untreated with the cationization agent ) dyed with the onion mordant dye by L\*a\*b\* color system

媒染	L*	a*	b*	C*	h=tan <sup>-1</sup> (b*/a*)	ΔE*ab
なし(無媒染染色)	79.48	7.72	20.70	22.09	69.5°	25.87
Al(Ⅲ)(カリ明礬)	80.82	4.48	27.18	27.55	80.6°	29.31
Sn(Ⅱ)	82.38	5.10	24.48	25.01	78.2°	26.36
Cu(Ⅱ)	70.67	4.04	21.28	21.66	79.3°	30.49
Fe(Ⅱ)	63.24	1.24	13.46	13.52	84.7°	34.80
Fe(Ⅲ)	68.52	6.06	27.51	28.17	77.6°	37.75
Cr(Ⅲ)	74.44	6.91	24.82	25.76	74.4°	31.89
Cr(Ⅲ)(クロム明礬)	79.76	5.28	26.12	26.65	78.6°	29.16

[脚注] ΔE\*ab: ブランク(白綿布試料)を基準の色とする色差

表3 L\*a\*b\*表色系による玉葱媒染染色試料綿布(加わ化剤未処理)の色差(対玉葱無媒染染色試料綿布(加わ化剤未処理))

Color difference data between cotton fabric samples ( untreated with cationization agent ) dyed by onion mordant dye and cotton fabric sample ( untreated with cationization agent ) dyed by only onion using L\*a\*b\* colorimetric system

媒染	ΔE*ab	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	Δh	ΔH*	tan <sup>-1</sup> (Δb*/Δa*)
Al(Ⅲ)(カリ明礬)	7.37	1.34	-3.24	6.48	5.46	11.1°	4.76	116.6°
Sn(Ⅱ)	5.44	2.90	-2.62	3.78	2.92	8.7°	3.55	124.7°
Cu(Ⅱ)	9.57	-8.81	-3.68	0.58	-0.43	9.8°	3.70	171.0°
Fe(Ⅱ)	18.92	-16.24	-6.48	-7.24	-8.57	15.2°	4.58	228.2°
Fe(Ⅲ)	13.01	-10.96	-1.66	6.81	6.08	8.1°	3.49	103.7°
Cr(Ⅲ)	6.56	-5.04	-0.81	4.12	3.67	4.9°	2.04	101.1°
Cr(Ⅲ)(クロム明礬)	5.95	0.28	-2.44	5.42	4.56	9.1°	3.81	114.2°

[脚注] tan<sup>-1</sup>(Δb\*/Δa\*): 相対的な色度変化の方向

については、黄赤系、明度については、中間的な範囲に分布、彩度については、くすんだないし灰みであった。L\*値による反射率的な色濃度の媒染剤別序列は、Fe(Ⅱ)>Cu(Ⅱ)>Fe(Ⅲ)>Cr(Ⅲ)>Cr(Ⅲ)(クロム明礬)>Al(Ⅲ)(カリ明礬)>無媒染>Sn(Ⅱ)の順で、

染め下からの色差のΔE\*ab値は、有媒染が無媒染を上回った。

カチオン化剤処理済における無媒染から有媒染への色彩値の変化の倍率は、それぞれ平均とし、(100-L\*)値について、約1.2倍、染め下を基準とするΔE\*ab値

表4 玉葱媒染染色試料綿布(カチオン化剤処理済)のL\*a\*b\*表色系による測色

Color data of the cotton fabric samples ( treated with the cationization agent ) dyed with the onion mordant dye by L \* a \* b \* color system

媒染	L*	a*	b*	C*	$h = \tan^{-1}(b^*/a^*)$	$\Delta E^*ab$
なし(無媒染染色)	58.69	15.86	27.03	31.34	59.6°	46.23
Al(Ⅲ)(加明礬)	57.10	16.38	34.96	38.61	64.9°	52.14
Sn(Ⅱ)	58.87	18.51	34.80	39.42	62.0°	51.53
Cu(Ⅱ)	43.94	16.25	22.38	27.66	54.0°	56.73
Fe(Ⅱ)	39.71	4.82	14.18	14.98	71.2°	56.18
Fe(Ⅲ)	44.48	6.21	13.82	15.15	65.8°	51.63
Cr(Ⅲ)	48.79	16.29	25.41	30.18	57.3°	53.68
Cr(Ⅲ)(クロム明礬)	52.09	16.20	29.66	33.80	61.4°	52.90

[脚注]  $\Delta E^*ab$ : プランク(白綿布試料)を基準の色とする色差

について、約1.2倍、C\*値について、約0.9倍であった。カチオン化剤未処理の場合と比べると、反射率的にも、染め下を基準とする色差も、媒染剤を通じての平均の倍率として、あまり変わらず、彩度に限り、媒染剤処理に伴う若干の低彩度化の傾向があった。

カチオン化剤処理の効果につき、該薬剤の未処理(表2)と処理済(表4)との比較より色差を算出した結果を表5に示す。

無媒染染色では、未処理と処理済の両者間の $\Delta E^*ab$ 値による色差は、23程度の開きを示し、相対的な色度変化の方向は赤系(色相角度差 $\Delta h$ は約-10°、 $\Delta H^*$ としての色相差は4.56)、明度差 $\Delta L^*$ 値は21程度の低下、彩度差 $\Delta C^*$ 値は9程度の高まり(約1.4倍)を示した。

なお、カチオン化剤処理に伴う(100-L\*)値の変化は、約2.0倍の濃染効果が得られた(カチオン化剤処理に伴う染め下からの $\Delta E^*ab$ 値の変化は、約1.8倍)。

無媒染も含めた媒染剤を通じての傾向としては、カチオン化剤前処理の無から有へと至る時の(100-L\*)値の倍率は、約1.6倍(Fe(Ⅱ)媒染)から約2.3倍(クロム明礬媒染)の範囲内にあり、平均では約2.0倍の濃染効果となった。次いで、同様の变化の倍率として、染め下からの $\Delta E^*ab$ 値は、平均で約1.7倍であったが、彩度C\*値は、平均で約1.2倍(このうち、Fe(Ⅲ)媒染に限って等倍を下回り、約0.5倍)であった。さらに、色相角度hでは、同様の条件変化に対し、平均で約-16°のb\*軸正方向(黄方向)からa\*軸正方向(赤方向)に

表5 L\*a\*b\*表色系による玉葱媒染染色試料綿布(カチオン化剤処理済)の色差(対玉葱媒染染色試料綿布(カチオン化剤未処理))

Color difference data between cotton fabric samples ( treated with cationization agent ) dyed by onion mordant dye and cotton fabric samples ( untreated with cationization agent ) dyed by onion mordant dye using L \* a \* b \* colorimetric system

媒染	$\Delta E^*ab$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h$	$\Delta H^*$	$\tan^{-1}(\Delta b^*/\Delta a^*)$
なし(無媒染染色)	23.21	-20.79	8.14	6.33	9.25	-9.9°	4.56	37.9°
Al(Ⅲ)(加明礬)	27.65	-23.72	11.90	7.78	11.06	-15.7°	8.93	33.2°
Sn(Ⅱ)	28.97	-23.51	13.41	10.32	14.41	-16.2°	8.87	37.6°
Cu(Ⅱ)	29.41	-26.73	12.21	1.10	6.00	-25.3°	10.69	5.1°
Fe(Ⅱ)	23.81	-23.53	3.58	0.72	1.46	-13.5°	3.35	11.4°
Fe(Ⅲ)	27.67	-24.04	0.15	-13.69	-13.02	-11.8°	4.23	270.6°
Cr(Ⅲ)	27.32	-25.65	9.38	0.59	4.42	-17.1°	8.29	3.6°
Cr(Ⅲ)(クロム明礬)	29.96	-27.67	10.92	3.54	7.15	-17.2°	8.98	18.0°

[脚注]  $\tan^{-1}(\Delta b^*/\Delta a^*)$ : 相対的な色度変化の方向

向かう角度変化が生じており、色相差につき、 $\Delta H^*$ としての換算では、平均値で7程度の差違となった。

また、カチオン化剤処理済での媒染効果を検討するため、カチオン化剤処理済における無媒染染色試料綿布の色を基準とする有媒染の色差を表4より算出した結果を、表6に示す。無媒染に対する有媒染の色相差指標 $\Delta H^*$ に関しては、カチオン化剤未処理における媒染剤を通じての平均値が3.70であったが、処理済では、2.35（カチオン化剤処理に伴う変化の倍率の平均で約0.6倍）と色相変化の違いが示された。なお、無媒染に対する有媒染の色差 $\Delta E^*_{ab}$ 値は、同様にカチオン化剤処理に伴う変化の倍率の平均として、未処理に比べ処理済の方が約1.4倍であった。

(4) 玉葱媒染染色試料綿布の染色堅牢性

カチオン化剤未処理と処理済の両方における玉葱媒染染色試料綿布の各種染色堅牢度の試験結果を表7に示す。

耐光染色堅牢度については、カチオン化剤未処理で、無媒染のとき3級未満であったが、Cu(II)、Fe(II)、そしてFe(III)媒染では3級以上であり、媒染効果が得られたが、カチオン化剤処理済では、無媒染では3級以上の結果であり、カチオン化による濃染効果との相乗効果と思われたが、しかし、有媒染における3級以上はFe(II)とFe(III)媒染にとどまり、他は3級未満であった。

耐洗濯染色堅牢度（第1添付白布：綿、第2添付白布：毛）については、汚染に関し、全体的に良好な結果であった。変退色に関しては、カチオン化剤未処理での媒染効果が、媒染剤を通じて平均的に1級半程度の上げ幅であったのが、処理済では効果が認められな

かった。無媒染染色では、カチオン化剤処理に伴い、2級から3-4級への増進がみられ、カリ明礬、Sn(II)、Fe(II)、そしてFe(III)媒染では半級から1級半の上げ幅の向上があったが、クロム明礬媒染では1級半の下げ幅で低下した。カチオン化剤処理により、平均的には半級程度の併発的な堅牢度増進（未処理：3級程度、処理済：3級半程度）が認められるが、処理済のうち、クロム明礬媒染につき、3級判定基準を下回った。

耐摩擦染色堅牢度については、乾燥試験に関し、カチオン化剤処理に伴い、若干の低下傾向もみられるものの、ほぼ良好な結果が得られた。湿潤試験に関しては、カチオン化剤未処理では4級の評価が得られたが、乾燥時に比べ半級程度の平均的低下であった。また、カチオン化剤処理済においては、3級程度の評価であった。湿潤試験全般に無媒染に対する有媒染での媒染効果もみられず、カチオン化に伴う等級変化は、半級から1級半の下げ幅を示し（Cu(II)媒染では最大の1級半の低下）、無媒染も含めた媒染剤を通じての平均的な等級の開きとしては、1級程度の減退となった。

耐汗染色堅牢度（第1添付白布：綿、第2添付白布：毛）の酸性試験については、カチオン化剤未処理では、変退色は特定の媒染剤で半級に近い上げ幅の媒染効果を示し、無媒染も含めた平均として4級程度で、汚染に関しては、ほぼ良好な結果であった。一方、カチオン化剤処理済においては、変退色で媒染効果はみられなくも、未処理に比べ全般的に半級程度の向上となり、綿汚染並びに毛汚染では、むしろ未処理に比べて全般的に若干の低下を生じたが、ほぼ良好な結果となった。処理済での媒染効果は、綿・毛汚染にて、カチオン化

表6 L\*a\*b\*表色系による玉葱媒染染色試料綿布(カチオン化剤処理済)の色差(対玉葱無媒染染色試料綿布(カチオン化剤処理済))

Color difference data between cotton fabric samples ( treated with cationization agent ) dyed by onion mordant dye and cotton fabric sample ( treated with cationization agent ) dyed by only onion using L \* a \* b \* colorimetric system

媒染	$\Delta E^*_{ab}$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta h$	$\Delta H^*$	$\tan^{-1}(\Delta b^*/\Delta a^*)$
Al(III)(加明礬)	8.10	-1.59	0.52	7.93	7.27	5.3°	3.21	86.2°
Sn(II)	8.21	0.18	2.65	7.77	8.08	2.4°	1.45	71.2°
Cu(II)	15.47	-14.75	0.39	-4.65	-3.68	-5.6°	2.87	274.8°
Fe(II)	25.44	-18.98	-11.04	-12.85	-16.36	11.6°	4.40	229.3°
Fe(III)	21.67	-14.21	-9.65	-13.21	-16.19	6.2°	2.35	233.9°
Cr(III)	10.04	-9.90	0.43	-1.62	-1.16	-2.3°	1.21	284.9°
Cr(III)(クロム明礬)	7.11	-6.60	0.34	2.63	2.46	1.8°	0.99	82.6°

[脚注]  $\tan^{-1}(\Delta b^*/\Delta a^*)$ : 相対的な色度変化の方向

表7 玉葱媒染染色試料綿布の染色堅牢度

Color fastness of the cotton fabric samples dyed with the onion mordant dye

媒染	カチオン化	耐光 <sup>a)</sup>	耐洗濯 <sup>b)</sup>			耐摩擦 <sup>c)</sup>		耐汗 <sup>d)</sup>					
			変退色	汚染 (綿)	汚染 (毛)	乾燥	湿潤	酸性			アルカリ性		
								変退色	汚染 (綿)	汚染 (毛)	変退色	汚染 (綿)	汚染 (毛)
なし(無媒染染色)	無	3未満	2	5	5	5	4-5	3-4	4-5	4-5	3	4	4-5
なし(無媒染染色)	有	3以上	3-4	5	5	5	4	4-5	3-4	4	4-5	3-4	4
Al(III)(加明礬)	無	3未満	2	5	5	5	4-5	3	5	5	3	5	5
Al(III)(加明礬)	有	3未満	3	5	5	5	3-4	3-4	5	5	3-4	5	5
Sn(II)	無	3未満	2-3	5	5	5	4-5	3-4	5	5	3-4	5	5
Sn(II)	有	3未満	3	5	5	4-5	4	4	5	5	4	5	5
Cu(II)	無	3以上	4	5	5	5	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5
Cu(II)	有	3未満	4	5	5	4-5	3	4-5	4	4-5	4-5	3-4	4
Fe(II)	無	3以上	2-3	5	5	4-5	4	3	5	5	3	5	5
Fe(II)	有	3以上	4	5	5	5	3	4-5	4-5	5	4-5	4-5	5
Fe(III)	無	3以上	4	5	5	4-5	3-4	4-5	5	5	4-5	5	5
Fe(III)	有	3以上	4-5	5	5	4-5	3	4-5	4-5	5	4	4-5	5
Cr(III)	無	3未満	4-5	5	5	5	4-5	4-5	5	5	4-5	5	5
Cr(III)	有	3未満	4-5	5	5	4-5	3-4	4-5	5	5	4	5	5
Cr(III)(加明礬)	無	3未満	4	5	5	5	4-5	4	5	5	4	5	5
Cr(III)(加明礬)	有	3未満	2-3	5	5	4-5	3-4	4	5	5	4	5	5

a) JIS L 0843(第3露光法)

b) JIS L 0844(A-1号)

c) JIS L 0849(摩擦試験機Ⅱ形)

d) JIS L 0848

に伴う無媒染染色等における減退分によって媒染剤別でおよそ1級程度の上げ幅となった。アルカリ性試験については、カチオン化剤未処理では、変退色は特定の媒染剤で1級に近い上げ幅の媒染効果を示し、無媒染も含めた平均として3級半程度で、汚染に関してはほぼ良好な結果となり、酸性試験と大体同様であった。一方、カチオン化剤処理済においては、変退色で媒染効果はみられなくも、未処理に比べ全般的に半級程度の向上となり、綿汚染並びに毛汚染では、むしろ未処理に比べて全般的に若干の低下を生じたが、ほぼ良好な結果となった。処理済での媒染効果は、カチオン化に伴う無媒染染色等における減退分により、綿・毛汚染にて媒染剤別でおよそ1級程度の上げ幅となった。すなわち、カチオン化剤処理済についても、酸性試験と大体同様であった。

#### 4. おわりに

木綿素材とし、媒染染色タイプの植物染料による染色と主としてセルロース系繊維のカチオン化改質に用いるカチオン化剤による濃染化前処理との併用につき、その実用性を調べた。白綿布を同上のカチオン化剤で処理し、数種の一般的な金属塩媒染剤を用いた後媒染法で玉葱外皮による媒染染色を行った。それらの被染物の色彩性を検討すると共に、各種染色堅牢度を試験した。同時に、カチオン化剤未処理の場合との比較も行った。その結果、次のような知見が得られた。

複数の金属塩媒染剤試用で、多かれ少なかれ、媒染効果(色相変化を伴う発色と固着)がみられたが、その天然物染色において特徴的な微妙な色彩挙動を数値化して把握できた。綿布の玉葱媒染染色でカチオン化剤前処理によって、(100-L\*)値評価の色濃度が未処理の場合に比べ平均で約2倍の濃染、即ち標準使用・正常処理下のカチオン化セルロースの反応染色における目安<sup>2.4) - 2.5)</sup>と同程度の効果が得られた。消費性能的評価の染色堅牢度は、天然色材染色では合成染料の場

合に比べ高堅牢性はあまり望めないが、低めの合格水準の下では媒染剤の種類によって満足できる場合があった。

### 参考文献

- 1) S. I. Ali, J. Soc. Dyers Col., 109 [1], 13, 1993
- 2) 中尾勝明, 加工技術, 26 [12], 29, 1991
- 3) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋 編纂, 岩波理化学辞典第4版, 335, 岩波書店, 1995
- 4) 志田正二, 他 編纂, 化学辞典(普及版), 343, 森北出版, 1986
- 5) 社団法人有機合成化学協会 編纂, 有機化合物辞典, 240, 講談社, 1991
- 6) 三橋博, 田中治, 野副重男, 永井正博 編纂, 天然物化学(改訂第4版), 222-223, 南江堂, 1992
- 7) 西山隆造, 身近なライフサイエンスの実験, 25-31, オーム社, 1989
- 8) 上村六朗, 辻合喜代太郎, 辻村次郎 編纂, 日本染織辞典, 六版, 131, 東京堂出版, 1992
- 9) 山崎青樹, 草木染 染料植物図鑑, 150-151, 美術出版社, 1992
- 10) 山崎青樹, 母と子の草木染ノート, 16-17, 美術出版社, 1992
- 11) 寺村祐子, ウールの植物染色, 184-185, 文化出版局, 1990
- 12) 寺村祐子, 染める 紡ぐ 織る, 76-77, 文化出版局, 1992
- 13) 箕輪直子, 最新 草木の染色教室, 60-64, 誠文堂新光社, 1995
- 14) 箕輪直子, ハーブの染色図鑑, 13, 誠文堂新光社, 1996
- 15) 木村光雄, 潮隆雄, 高橋誠一郎, 染織技法入門, 第3版, 144, 染織と生活社, 1985
- 16) 吉岡常雄, やさしい植物染料入門, 64-65, 紫紅社, 1982
- 17) 吉岡常雄, 天然染料の研究, 123-124, 光村推古書院, 1974
- 18) 左巻健男 編著, たのしくわかる化学実験事典, 410-411, 東京書籍, 1996
- 19) 杉浦富平, 改訂染色一般, 33, 繊維研究社
- 20) 徳永邦雄, 最新英和繊維加工用語集, 299-300, 繊維研究社, 1971
- 21) 菱山衡平 編纂, 近世染色学, 再版, 289-295, 技報堂, 1953
- 22) 高橋誠一郎, '94染色の基礎知識, 170, 染織と生活社, 1994
- 23) 高橋誠一郎, 岸本和典, 染色の基礎知識, 244-245, 染織と生活社, 1997
- 24) 益田恭, 加工技術, 23 [8], 41, 1988
- 25) 森村直樹, 赤谷宜樹, 加工技術, 25 [7], 44, 1990