

【連 載】

私の染色学 (第 2 回)

佐々木 博 昭

2 染料の分類

前回、染料は天然染料と合成染料に大別されると述べました。また、天然染料で染められた染織品の染材について色別に分類されることにも触れました¹⁾。一方、合成染料は化学構造による分類と応用上の分類があります。もちろん天然染料も主たる色素成分をその化学構造で分類され、天然、合成を問わず分類することができます。しかし、〇〇系色素と言われても、どのような染色法をとるべきかは、判然としないのが普通です。そこで合成染料を中心とした場合、化学構造による分類の他に応用上の分類があります。これは部族分類法とも言われます²⁾。ある部族に分けられた色素の場合、それを応用する繊維や染色法が決まるということです。すなわち、染料も好き嫌い、あるいは相性の善し悪しがあって、すべての繊維を染めることができる染料は存在しないのです。例えば、木綿を染めることができる部族染料には、直接染料、反応染料、バット（建染）染料などがあります。直接染料に分類された染料を用いる場合、必要量の染料と食塩あるいは硫酸ナトリウムといった塩を加えた水溶液から加温状態で煮込むことで染色されます。標準的な濃度に染め上げるとすれば、1kgの木綿に対し20gの染料を用意し、200gの塩を加え20リットルの水に溶かすことで染浴が出来上がります。一般的には15～30分で煮沸に近い温度まで徐々に温度を上げ、沸騰状態で30分ほど煮込みます。市販の染料には、日本化薬社製ですとかヤクダイレクト〇〇〇、カヤラスプラ△△△、バイエル社製ならシリアス×××という名前がついていますから少し慣れると染色方法がすぐわかります。バット染料という部族染料ができましたので藍染めについて少し触れておきます。天然染料である藍の中には「インジカン」という物質が入っており、それが化学反応によって「インジゴ」に変化すると言われていています³⁾。藍の色素主成分であるインジゴは水に溶けません。したがって、染料として使用し水溶性にするためには、古くからある発酵法およびヒドロサルファイトと水酸化ナトリウム

を用いる方法があります。この工程を「建てる」といい、バット染料のことを建染染料ともいいます。藍を発酵、熟成させたものを菘（すくも）といい、これを白でつきかためたものを藍玉といいます。菘を原料として、染料として使えるように、さらに発酵させることを「藍建て」といっています。甕（かめ）の中に、木灰、石灰、ふすまなどを加え、温度を管理しながらかきまぜて染料液を作ります。pHは10.5～10.8といわれています⁴⁾。還元され水溶性になった状態は「ロイコ体」という名称で呼ばれ、染液は黄色です。糸や布に液を含ませて空気中に曝すと酸化され青く発色します。図1は、ロイコ体が水に溶けているときの模式図です。色素主成分を黒い楕円で示しています。皆さんが着用されているジーンズは、藍染めでしょうか、あるいは合成染料でしょうか。直接染料以外の部族染料には、繊維と化学反応する反応染料、羊毛、絹といった蛋白系の繊維に应用される酸性染料、アクリル系繊維に应用されるカチオン染料は、いずれも水溶性染料です。バット染料のように水に溶けない染料と直接染料をはじめとする水溶性染料がありますが、水に溶けにくい部族染料があります。それは、水に分散した状態の染浴からアセテートを染色するため1920年代に開発された部族染料で、分散染料と呼ばれます。図2に、灰色の界面活性剤が共存した分散状態の模式図を示しました。その後、1950年代に多用され始めるポリエステル繊維用の染料として主要な染料となりました。ポリエステル繊維は、テレフタル酸とエチレングリコールから重縮合により得られるポリエチレンテレフタレート⁵⁾が中心で、ペットボトルと同じ材料ということになります。ポリエチレンテレフタレートは、加熱するとドロドロの

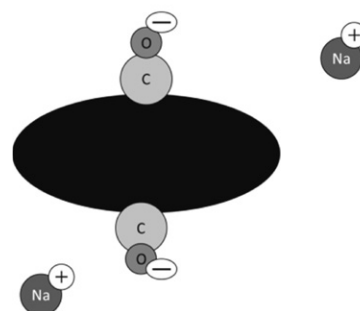


図1 ロイコ体の模式図

ささきひろあき
新潟県立大学

状態になり、冷却すると固まりますので、ペットボトルからポリエステル繊維をつくることは容易なことです。ペットボトルとしてお馴染みですが、その構造は染色学的にみると極めて緻密な構造をしています。したがって、ポリエステル以外の繊維は沸騰あるいはそれ以下の温度で染色されますが、ポリエステル繊維の一般的な染色温度は130～140℃です。ポリエステルは水をほとんど吸わないので、水に溶けにくい染料とは相性が良さそうですね。

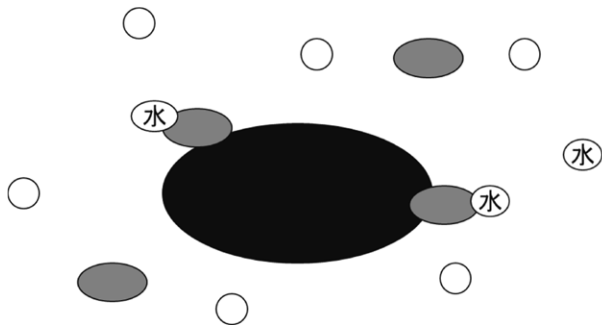


図2 分散染料の分散状態の模式図

3 浸染における主な繊維の染色法

浸染は、染浴中に繊維を浸して染色を行う方法で、原則的には同じ色に斑なく均一に染め付け、多量の被染物を扱うことが可能です。ここでは、染色方法を染着の原理に基づいて説明することにします。木綿を直接染料で染色する場合、染料と染着を促進する塩化ナトリウム(食塩)のような電解質を含む染浴に被染物を入れ、染料が吸着されることにより染色されることから直接法といわれます。次に、反応染法について述べます。木綿を反応染料で染める場合に相当し、その染色法は吸着段階と固着段階の二つの工程により染色され、最後にソーピング工程があります。このような工程を経る理由は、染料が木綿の主成分であるセルロースの $-OH$ と反応し、強い結合で結ばれるけれども、水 ($H-O-H$) とも反応するからです。一端水と反応してしまった染料は、セルロースと反応することはできず、無駄になってしまいます。この水との反応は、アルカリ条件で進行しますから、染料をなるべく繊維の $-OH$ の周辺に集めるために、中性状態で処理するのが最初の吸着工程です。その後に染浴をアルカリ性にすることで、繊維と染料が反応する固着工程になります。さらに、水と反応して固着能力がなくなった染料は、加水分解染料といわれ、繊維に付着していると家庭洗濯のとき他の白い繊維を汚してしまいます。そのため、石けん溶液で処理し加水分解染料を除去(ソーピング)するのです。染料中の反応基の種類と数によって固着温度は、常温、60℃付近の中温、80℃の高

温タイプに分けられます。分散染法は、アセテートやポリエステル繊維を分散染料で染める方法で、「2染料の分類」で触れたとおりです。直接染法で述べた染浴が水溶液であったのですが、この場合との違いは、水に溶けにくい性質の染料を石けんのような界面活性剤の働きで水に分散した状態からの染色ということです。その他、媒染染法や還元染法がありますが、媒染染法については、「1 はじめに」で述べた植物染料で染色する場合、媒染剤である金属を付着させる工程を含むことが特徴です。「媒染」とは、染料が繊維に対して十分な結合力をもたないときに金属イオンなどをあらかじめ繊維につけたり、染色した後につけたりすることにより金属イオンなどを仲立ちとして染料を繊維に結合させる処理のことといわれています⁶⁾。還元染法は、「2 染料の分類」で触れたインジゴのように、水に不溶な染料を還元して水溶性にして色素を吸着させ、空気酸化で復色させる方法です。

4 主な繊維の染色性

4-1 セルロース系繊維の染色

染色とは、「繊維と染料との相互作用である。」と言えます。繊維を取り上げ、染料の分類をして、染色の概略を述べてきましたが、もう少し相互作用の観点から立ち入ることにします。現在使われている植物性天然繊維は、木綿と麻です。これらの主成分はセルロースで木綿の場合約90%で、麻の場合ラミー(苧麻)の場合68～76%で、ペクチン質やリグニン質が含まれています。木材パルプを原料とする再生繊維であるレーヨンも主成分がセルロース繊維です。セルロース分子を1本のヒモにたとえるとします。繊維の構造は、このようなヒモが多数集まってできていると考えられますが、ヒモの長さはどのくらい、長さはかなり揃っているの、それともバラバラなの、ヒモの集合体は配列がよいの、それともかなり乱れている、など、とても複雑です。一般的には、天然セルロース繊維はしっかりした状態で、染料分子の侵入も比較的困難です。このことは染色速度が速いか遅いかといった問題や染色が容易かそうでないかということと関係します。1個の染料分子と1本のセルロース分子との基本的な相互作用の観点からは、部族染料としての直接染料は一般的に一方に長く、セルロース分子と密着してならぶことができると考えられました⁷⁾。そこに働く力は物理的な弱い結合が想定され、事実洗濯堅牢度が低いという事実があります。この対策については、堅牢性のところで述べることにします。セルロース系繊維の染色は、前述したようにインジゴに関して述べたバット染料による染色があります。また、反応染料によっても染色され、

繊維と染料は共有結合により結合し極めて強固な結合様式となります。

4-2 タンパク系繊維とポリアミド繊維の染色

タンパク系繊維は、約20種類のアミノ酸からできており、構成アミノ酸の挙動と同じように水溶液中で両性を示します。これは、多くの繊維が水溶液中でマイナスの帯電を示すのですが、pHによってはプラスになったりマイナスになったりするという事です。セルロースをヒモにたとえましたが、タンパク繊維もヒモにたとえたとその端にあるのがアミノ基-NH₃とカルボキシル基-COOHです(図3)。そのため、水溶液中でpHによって、プラスやマイナスに帯電することになり両性を示します。これらのイオン荷電の和が中和する点を等電点といい、この等電点より低いpH水溶液中ではプラスに、高いpHではマイナスに帯電することになります。ポリアミド系繊維であるナイロンも等電点を有し、絹、羊毛、ナイロンはおおよそpHが4前後に等電点があります。一方、これらの繊維を染色するための部族染料は酸性染料が使われます。酸性染料は水溶液中でマイナスに荷電していることから、染浴に適当な酸を加えプラスに帯電した状態の繊維と+と-で引き合うイオン結合することになります。これが主たる結合ですのでかなり丈夫な組み合わせといえます。もちろんイオン結合の他に弱い物理結合が関与していることもわかっています。このように酸性状態から染色される部族ですので酸性染料と呼ばれています。繊維の中の動物性繊維である羊毛、絹及びポリアミド繊維(ナイロン)は反応染料で染色されることもあります。絹を直接染料で染める場合やナイロンを分散染料で染める場合がありますが、主たる染色は酸性染料によります。



図3 タンパク系繊維のモデル図

アクリル系繊維の場合もイオン結合が主体となります。ただし、タンパク系繊維の場合繊維がプラスで、染料がマイナスですが、一般的なアクリル系繊維は水中でマイナス、用いられるカチオン染料はプラスと逆になります。

4-3 助剤について

ここまでの話を少しまとめてみますと、綿、麻、レーヨンなどのセルロース系繊維は、直接染料、反応染料、

バット(建染)染料で染色されます。羊毛、絹、ナイロン繊維は、反応染料で染色される場合もありますが、酸性染料で丈夫な染色物が得られます。アクリル系繊維は、一般的にはカチオン染料で染色されます。また、アセテート、ポリエステル繊維は分散染料で染色されます。それぞれの繊維と染料の結合様式は、セルロース系繊維と反応染料の場合は共有結合、タンパク系繊維と酸性染料、アクリル系繊維とカチオン染料の場合はイオン結合が主体となり相当がっちり結びついています。直接染料とセルロース系繊維、アセテートやポリエステル繊維と分散染料の場合は、水素結合やファンデアワールス力といった物理結合が作用しており、共有結合やイオン結合に比べると弱い力で結びついています。

染色理論に関する話題を取り扱いましたので、ついでにもう少し触れることにします。直接染料で染色する場合、染色を促進するために食塩(塩化ナトリウム)や硫酸ナトリウムを染浴に加えます。酸性染料で染色する場合は、塩酸、硫酸、酢酸といった酸を添加します。また、均一に染色するために界面活性剤を添加することもあります。繊維を染色する場合に、染料だけ用意すればよいのではなくそれぞれのケースで様々な助剤が加えられます。

助剤に関する話題を二つ取り上げてみます。一つは、「セルロース系繊維を直接染料で染色するとき食塩を加えなかったらどうなるの?」という問です。答えは、染めたい色の濃さよりかなり薄く染まることになります。その理由は、水溶液中での繊維と染料の荷電が関係しています。すなわち、セルロース表面はマイナスに帯電し、直接染料はマイナスイオンですので染まり着く相手に近づくことができません。食塩は、この障壁を低くする役目を果たしているのです。その様子を表したのが図4です。食塩のNa⁺が繊維表面のマイナスを打ち消しているように見えるでしょうか。

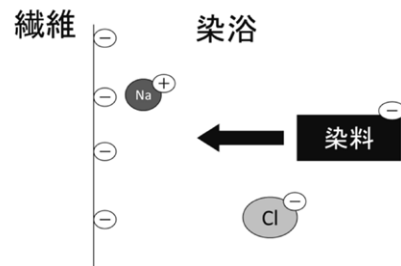


図4 直接染料染色における塩の働き

二つ目は、「中学校の家庭科の授業で、合成着色料の見分け方を教える場合、着色された食品、白い毛糸と酢を用意するのはどうして?」です。答えは、タンパク系

繊維の染色で述べましたからお気づきでしょう。図5に合成着色料である食用黄色5号の構造式を示しました。この色素は、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ が構造中に含まれていますので、水中でマイナスイオンとなります。酸性染料という部族に入れられている色素の構造と極めて類似しています。したがって、酢を加えた溶液中で毛糸がプラスに帯電し、マイナスイオンの色素と結合することになります。つまり、酸性染料でタンパク系繊維の染色と同じことを、家庭科で行っていることになります。天然色素は、このようなメカニズムでタンパク系繊維と結合しません。もちろんきれいな色に染まることはありません。酢は、繊維表面をプラスに帯電させるために入れるのですが、家庭科の授業で触れる必要はなく、結果として合成着色料が

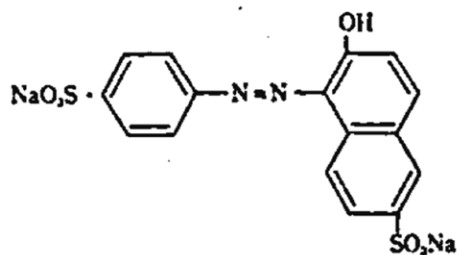


図5 食用黄色5号

羊毛に染まり着けばよいだけです。

参考文献

- 1) 佐々木博昭、新潟県生活文化研究会誌、No.19、pp20-23 (2013)
- 2) 矢部章彦、林雅子、新版 染色概説、光生館、p4 (1981)
- 3) 信州大学繊維学部編、濱田州博、はじめて学ぶ繊維、日刊工業新聞社、p152 (2011)
- 4) 山崎和樹編、藍染の絵本、農文協、p22、p23 (2008)
- 5) 中島利誠編著、概説 被服材料学、光生館、p22 (1990)
- 6) 前出、濱田州博、はじめて学ぶ繊維、p155
- 7) トーマス・ビッカースタッフ、高島直一、生源寺治雄、根本嘉郎訳、染色の物理化学、丸善、p157 (1966)