

4 染色の原理と泥染め

一般染色と泥染めの相違について、鹿児島大学の早川勝光助教授は概略以下のように述べていますので、紹介します。

4.1 化学染料による染色

図1に概略図を示すように、単繊維は高分子が規則的に配向した結晶領域と規則性の乱れた非結晶領域から出来ています。結晶領域は固体結晶のようなものですから、染料分子が内部に浸透して繊維高分子と結合することはありません。古代より行われてきた染色は、もっぱら繊維の非結晶領域に染料分子を浸透させ繊維高分子にしっかりと吸着させることでした。そのためにいろいろな工夫や技術が開発されました。

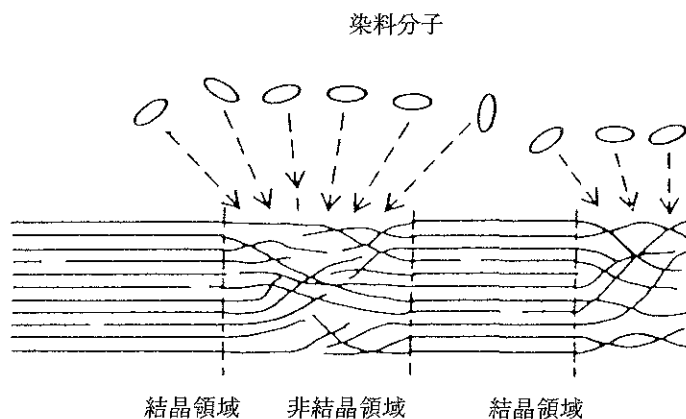


図1. 繊維の状態と染色位置

4.1.1 染料の溶解・分散

染料分子は、いったん繊維に吸着した後は雨に濡れても洗濯をしても再び水溶液相に溶解しないことが必要です。水に溶解しにくい疎水性分子というものは、見かけ上水に溶けたとしても、水溶液中では2量体3量体などと数個の分

子が会合しています。このような会合状態では繊維の非結晶領域への浸透が困難となります。

直接染料や酸性染料・塩基性染料などのように直接水に溶ける染料分子もありますが、疎水性染料の場合水に溶けるようにするためにいろいろ工夫されました。たとえば、インヂゴのように還元して水溶性分子に変えて使用するなど染料分子自身を水溶性に修飾します（図2 a）。また、洗剤分子は水溶液中でミセルという会合体を形成しますが、その会合体の内部は有機溶媒と同じ性質を持っていますので水に溶けにくい染料分子もミセルには溶解します（図2 b）。

また、界面活性剤は繊維への浸透性を大きくする効果がありますので、この界面活性剤の利用は染色プロセスに二重の効果があることとなります。また、牛乳のように水溶液の中に微小な有機溶媒の滴を乳濁させたエマルジョンに染料分子を溶解して染浴とする方法もあります（図2 c）。以上のような工夫によって、水に溶けにくい染料分子が、分子状に溶解した染浴溶液を作ります。

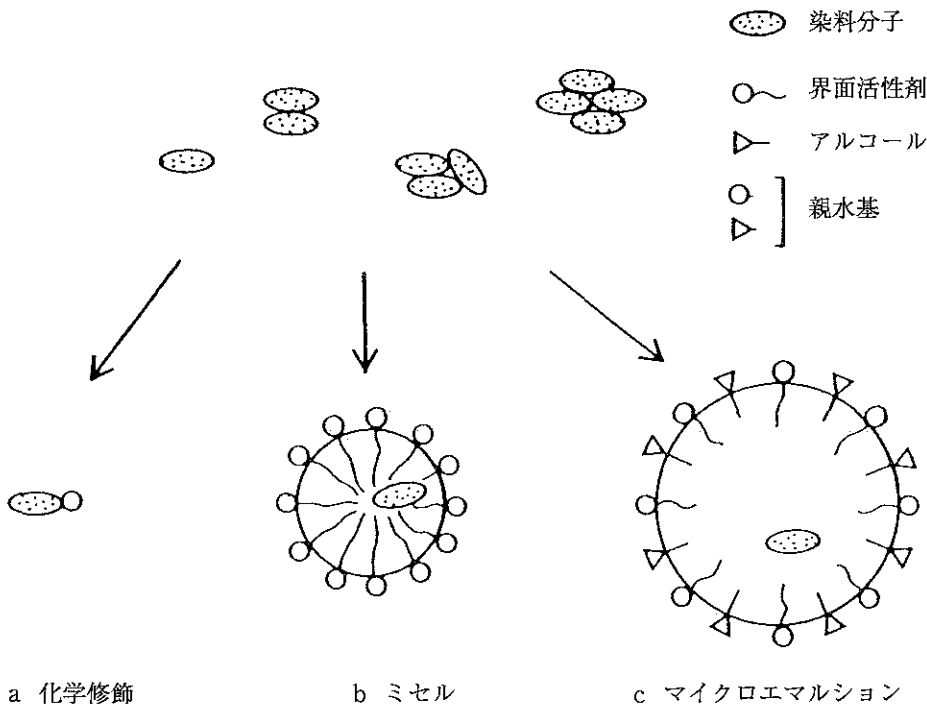


図2. 染料の溶解・分散

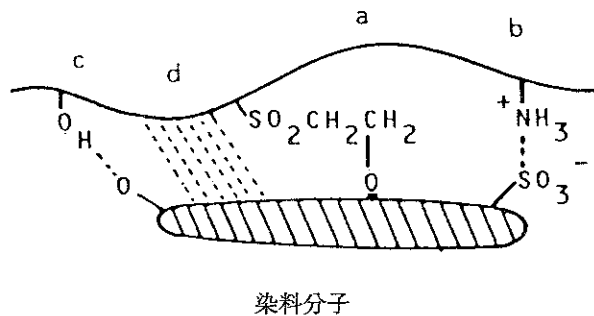
4.1.2 染料の吸着・浸透

染浴が準備されたらいよいよ本番の染色工程にはいります。ここで考えなければならぬのは、染料分子の繊維束内部への浸透と繊維高分子への吸着です。

染料分子の浸透の前に、まず溶媒の水が繊維束内部に浸透して繊維束の空隙を水で満たします。この水の浸透を支配するもっとも大きな要因は、繊維のぬれやすさしたがって繊維と水の界面張力です。界面張力が小さいとぬれやすく水の浸透は促進されます。繊維高分子は水に溶けないわけですから、一般に水にぬれにくい場合が多いのですが、それをぬれやすくするために、界面活性剤のような湿潤剤を加えます。また、溶媒水が単繊維の非結晶領域へ浸透すると、非結晶領域をふくらませる、すなわち、膨潤を引き起こします。これは浸透速度を大きくすることになります。

繊維束の空隙が水で満たされるとともに染料分子が繊維束内部に浸透していきます。染料分子の浸透の駆動力は、染浴中の染料濃度と繊維束内部の水溶液相における染料濃度との差です。この濃度差は染料分子の浸透の遅れと、繊維に吸着して繊維束内部の水溶液相の濃度が減少することによってつくられます。濃度差が大きいと拡散速度が大きく染料分子の浸透も促進されます。また繊維の空隙部分大きいほど、すなわち膨潤が大きいと浸透も速くなります。

さて、繊維の結合部位にたどりついた染料分子は、繊維に吸着します。染料分子の吸着力は、図3に示すように繊維高分子と染料分子との相互作用の様式



- a. 化学結合 b. イオン結合 c. 水素結合
d. ファンデルワールス相互作用

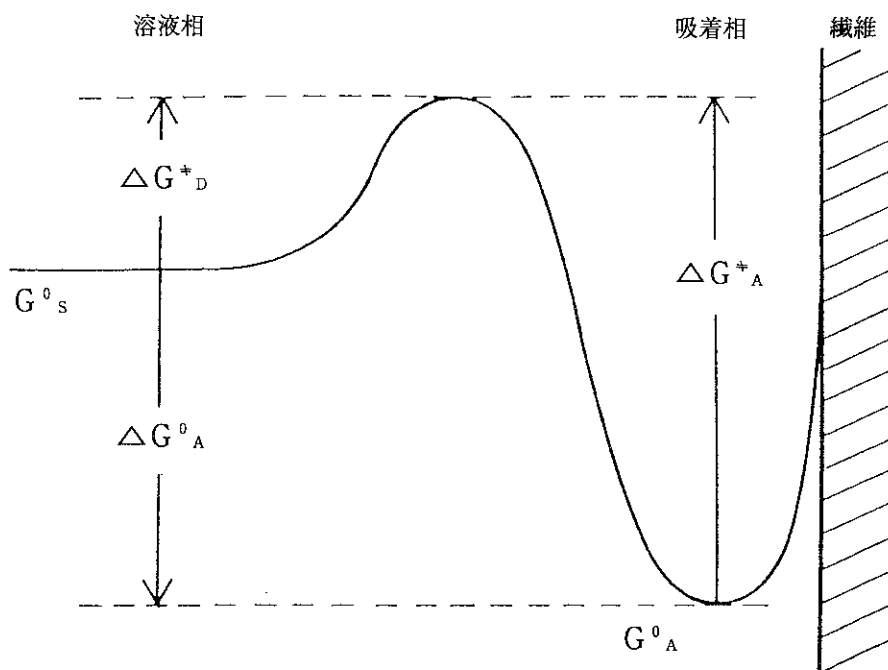
図3. 繊維と染料分子の相互作用

によって大きく異なります。aのように化学結合する場合は、その1モル当たりの結合エネルギーは数百キロジュールにもなります。bのイオン結合する場合もその結合エネルギーは化学結合と同程度なのですが水溶液中では水の誘電率のためにその80分の1程度弱くなってしまいます。これは食塩などのイオン性結晶水が水に溶けやすい理由です。c、dは分子間力といわれるもので、cの水素結合は1モル当たり40キロジュール程度、dのファンデルワールス相互作用の場合は大きくても10キロジュール程度で、これらの結合エネルギーはa、cの5分の1から数十分の1になってしまいます。水分子も強力な水素結合の分子ですから、水溶液中においては水素結合の効果は大きくはないのですが、染め上げて乾燥した状態では強い結合を示すこととなります。反応染料は、セルロースの水酸基や羊毛、絹のアミノ基、メルカプト基と化学結合するものですから、その染着力は大変強く堅牢性はいたって強いものとなります。このような反応性の染料分子は限られていて、染着の多くはc、dの分子間力による結合にすぎません。

図4は、以上の浸透と吸着現象を自由エネルギーの観点から示したものです。染料分子の標準自由エネルギーを $G^{\circ}S$ 、繊維に吸着した状態の染料分子の標準自由エネルギーを $-G^{\circ}A$ とすると、この差 $-\Delta G^{\circ}A (=G^{\circ}S - G^{\circ}A)$ が大きいほど強く結合します。また、吸着の平衡定数は

$$k = [D]_A / [D]_S = \exp(-G^{\circ}A / RT) \quad (1)$$

で表されますので、溶液相の濃度 $[D]_S$ が同じ場合、 $-G^{\circ}A$ の谷が大変深いということになります。一方浸透など染着速度は、 $G^{\circ}S$ 状態から $-G^{\circ}A$ 状態になる途中に存在する山の高さ $\Delta G^{\circ}A$ （吸着の活性化エネルギー）に依存します。この山が低い場合には染着速度は速く、山が高い場合には染着速度は遅くなります。繊維の湿潤性がよく、大きく膨潤していると、この山の浸透拡散過程に対する部分（拡散の活性化エネルギー）が小さくなって浸透が速められます。また、脱着する場合は $G^{\circ}A$ からみた山の高さ $\Delta G^{\circ}D$ に依存します。すなわち、吸着力がつよいと脱着は遅く、良好な堅牢性がえられます。



- G^0_S 溶液相における染料分子の標準自由エネルギー
- G^0_A 吸着相における染料分子の標準自由エネルギー
- ΔG^0_A 吸着の自由エネルギー
- ΔG^+A 吸着の活性化自由エネルギー
- ΔG^+D 脱着の活性化エネルギー

図4. 吸着状態の自由エネルギー

4.1.3 染料の繊維への固定

染料分子が繊維高分子に吸着したらそれをしっかりと繊維に固定する必要があります。反応染料の場合は別として、図3のb, c, dの結合力に依存する場合は、雨にぬれたり洗濯浴に漬ければ、部分的にも水溶液相に溶解します。したがって、何らかの方法で再び溶解しないように、繊維に固定する必要があります。化学染料の場合、いろいろな工夫がなされています。たとえば、硫化染料やバット染料の場合、水溶性の還元型で染色し、染め上がったあと空気酸化して発色せるとともに、水に不溶な酸化型の染料に変えます（例インヂゴ）。酸性媒染染料では、染色後金属イオン処理して繊維上で水に難溶性の錯塩とします。あるいは、染色後さまざまな繊維処理剤で処理して水に対する溶解性を

小さくする工夫がなされます。この染料分子の固定は染色堅牢性を高めるためにしなければならないプロセスの一つといえるでしょう。以上のような化学染色の原理を念頭において、次に泥染めのプロセスについて考えてみます。

4.2 泥染め（繊維—微粒子相互作用）

4.2.1 染浴（抽出天然色素）

泥染めにおける染浴は、しゃりんばいを煮出したものです。染料主成分はタンニン系化合物です。九州大学薬学部の西岡研究室で明らかにされたところによれば、しゃりんばい樹皮から抽出したタンニン成分は、エピカテキンとカテキンに糖が結合したカテキン7- β -D-グルコシドが基本構造ですが、それが2量体、3量体、4量体と重合して多様なタンニン化合物を形成しています。タンニンは決して安定な化合物ではなく、水溶液として空气中に放置すると褐色に着色してきます。これは酸化生成物によるばかりでなく、重合体の生成も関係しているものと思われます。しゃりんばいを煮出した染浴中には複雑なタンニン系化合物群が染料として作用することになります。

4.2.2 繊維への染料の吸着

染浴中のタンニンなどの染料成分が繊維束に浸透し吸着する過程は、化学染色の場合とまったく同じと考えられます。最初数回の「熱」あるいは「染め」処理においては、染料分子が単繊維の非結晶領域へ浸透し吸着することもあるでしょう。図5. bの電子顕微鏡写真は、第1回目の「熱」処理のあとの単繊維状態をみたものです。図5. aの未処理の単繊維表面と同じくなめらかです。これは最初の「熱」処理によってタンニンなどの染料成分は単繊維内部に浸透していることを示しています。しかし、泥染めの特長はこの過程にあるわけではありません。

4.2.3 繊維への固定・発色

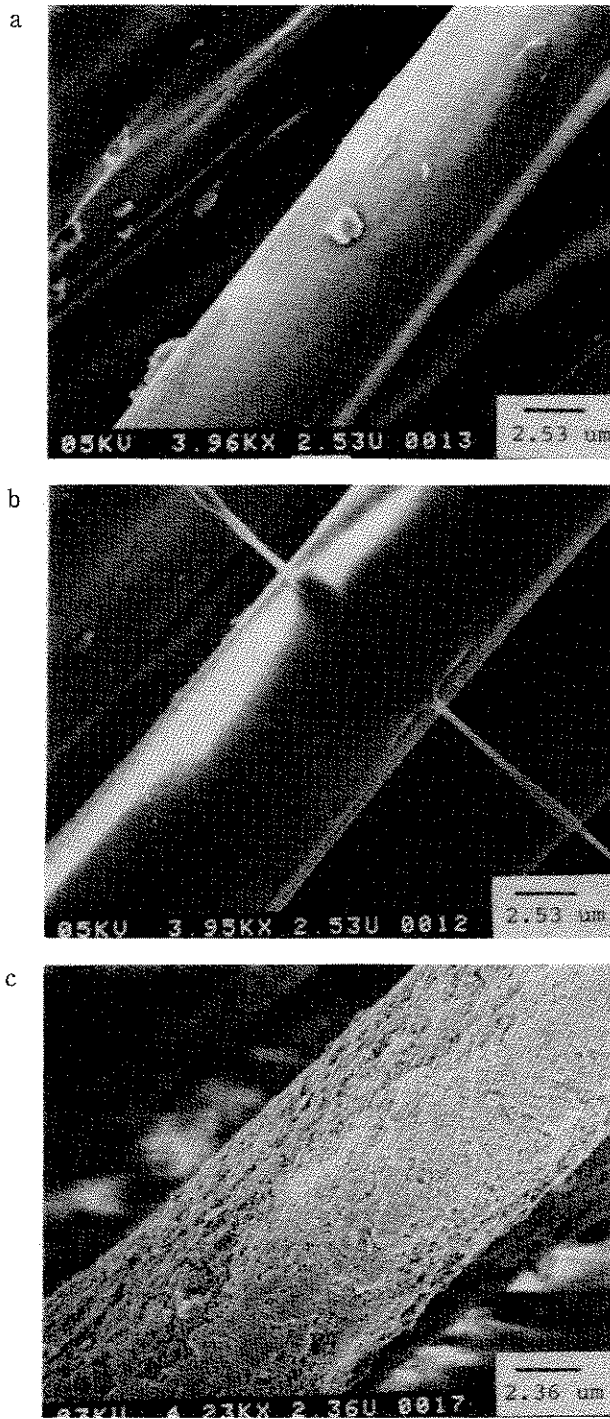
泥染め工程は熱染浴処理ののち石灰で処理し、また染浴で処理する工程を数回繰り返したのち田泥で処理します。さらにこれらの工程全体を数回繰り返すという大変複雑で手間のかかる作業ののち泥染めが完了します。これらは、染料の発色と繊維への固定を同時に行っています。これらの工程で繊維に何が起きているのかについて、電子顕微鏡写真で眺めてみましょう。

図5.cは、泥染めの完了した単繊維の電子顕微鏡写真です。a, bで見た絹糸表面とはすっかり変わっています。「石」と「染め」の操作を繰り返すだけでほぼこのような状態になってしまいます。化学染料の場合、染め上がった繊維表面はbの状態に近く、染料が非結晶領域に浸透していることを示します。しかし、泥染めは全く異なります。泥染めの特長は、副題に示しました繊維と微粒子の相互作用にあります。30%~40%にも及ぶ増量効果、褪色しにくいとか、しわになりにくいなどの大島紬の特長は、ここに見るような細い絹繊維を覆ってしまうほどに吸着したタンニン系染料と泥の中の金属イオンとの複合体によるものと考えられます。

大島紬の染色堅牢性を改善するためには、この絹繊維と微粒子との結合や、また何層にもわたって覆っている微粒子と微粒子との結合を強めることが必要です。しかしながら、これは相当に困難な課題です。たとえば、絹糸を覆っている微粒子間の結合を何らかの方法で実現した場合、それは文字どおり固い固体になってしまって繊維としての柔軟性を失ってしまいます。泥染めの場合には、しっかりと結合しながらお繊維の柔軟性を保持するような接着剤でなければなりません。これは、かなり難しい課題です。繊維と微粒子との相互作用となると、その基礎はほとんど分かっていません。泥染めは、その原理が不明なまま繊維と微粒子との結合という困難な課題を実現しています。

文献

- 1) 早川勝光, 泥染めと化学染色, 加速的技術開発支援事業・講演, (1989)



a. 絹糸 b. 【熱】処理後 c. 泥染め絹糸

図5. 絹糸および泥染め絹糸の電子顕微鏡写真

大島紬に関するその他の文献

- | | |
|-----------------|--|
| 鹿児島県大島染織指導所 | 業務報告書（1954～1980） |
| 鹿児島県大島紬技術指導センター | 業務報告書（1981～1993） |
| 鹿児島県大島紬技術指導センター | 大島紬研究報告抄録集（1982） |
| 鹿児島県大島染織指導所 | 染織だより No.1～17（1975～1981） |
| 鹿児島県大島紬技術指導センター | 技術情報 No.18～58（1981～1995） |
| 西田孝太郎 | 大島紬の染色に関する化学的研究（染料植物シャリンバイの樹皮成分）日本学術協会報告17巻 第2号（1943） |
| 鹿児島県工業試験場 | 大島つむぎ泥染用泥土の性質について（1953） |
| 富永直友・大西富雄 | 大島つむぎの染色法に関する研究 第1報 鹿児島大学理科報告 第8号（1959） |
| 渡辺 敬・中村万里子 | シャリンバイ色素—大島紬染色について—山口大学教育学部研究論叢 第23巻2部（1973） |
| 石橋 博 | 大島紬の泥染めに関する研究 鹿児島県立短期大学地域研究所 研究年報第7報（1978） |
| 江崎恵美子 | シャリンバイ樹皮由来のタンニンの化学構造およびタンパク質との結合に関する研究 九州大学農学部農芸化学科 修士論文（1983） |
| 県立大島工業高等学校 | 大島紬の天然染料の研究（1983） |
| 石橋 博・村田博司 | 大島紬の燃焼性の研究 鹿児島県立短期大学紀要 No.36（1985） |
| 西元研了 | 超音波による藍緋染色法 染織 α No.67 染織と生活社（1986） |

- 染織と生活社
丸山武満
幡手泰雄・宇都・植村
赤塚・西元
- 善本知孝・池内真木子
- 石橋 博他
- 石橋 博他
- 肥後信一
- 赤塚嘉寛
- ノーハシマ、ムラド
- 越牟田 聡
- 赤塚嘉寛
早川勝光・赤塚嘉寛・
操 利一・新村孝善
早川勝光・操 利一・
赤塚嘉寛
赤塚嘉寛
- 染織の基礎知識 (1986)
大島紬染色法 (1987)
シャリンバイからの染液抽出に関する研究 (1) 鹿児島大学工学部研究報告 第31号 (1989)
シャリンバイ抽出時のタンニンの安定性 演習林報告第81号 東京大学農学部付属演習林刊 (1989)
泥染大島紬の発色機構 鹿児島県立短期大学紀要 第41号 (1990)
泥染大島紬の難燃機構 鹿児島県立短期大学紀要 第41号 (1990)
シャリンバイからの染液抽出に関する基礎的研究 鹿児島大学工学部化学工学科卒業論文 (1990)
粉末琉球藍の製法とその染色 染織 α No.110 染織と生活社 (1990)
シャリンバイからの染液抽出に関する基礎研究 鹿児島大学工学部化学工学科卒業論文 (1991)
シャリンバイからの染液抽出装置の開発に関する基礎研究 鹿児島大学工学部化学工学科 卒業論文 (1992)
土と大島紬 ダ吉安 No.10 (1993)
絹糸の染色に対するゼオライト処理の効果 繊維学会誌 第50巻8号 (1994)
草木染めに対するゼオライト処理の効果 繊維学会誌 第50巻8号 (1994)
奄美の草木染め 上 染織 α No.155 染織と生活社 (1994)

- 赤塚嘉寛 奄美の草木染め 下 染織 α No.157
染織と生活社 (1994)
- 赤塚嘉寛 大島紬の現状と課題 染色工業 (色染社)
Vol.42 No.12 p.10 (1994)
- 富賀見 妙 大島紬の泥染めにおける土壌の役割につ
いて 島根大学農学部土壌物理化学研究
室 (1995)
- 赤塚嘉寛 奄美の泥染め オリナス No.15 (財)手織
技術振興財団 (1995)
- 鹿児島県大島紬技術指導センター 大島紬緋パターン集 十の字編
長緋編 (1) (2) (3) (4)
- 鹿児島県大島紬技術指導センター わたしたちの大島紬 (1995)
- 鹿児島県大島染織指導所 染織学大要 (1955)
- 茂野幽考 大島紬の歴史 奄美特産商事 (1965)
- 鹿児島経済大学 大島紬織物業の実態研究 4 (1965)
- 杉岡碩夫 大島紬伝統工芸と近代化 南海日日新聞
社 (1972)
- 恵原義盛 奄美生活誌 P.279 木耳社 (1973)
- 茂野幽考 奄美染織史 奄美文化研究所 (1973)
- 名瀬市誌編纂委員会 名瀬市誌 下 P.493~ (1973)
- 南海日日新聞社 内憂外患の大島紬 (1974)
- 本場奄美大島紬協同組合 本場大島紬の教材資料 (1974)
- 鹿児島県立図書館奄美分館 大島紬 (1974)
- 岩元和秋 「大島紬の生産流通に関する調査」 中間
報告 (1978)
- 長田須磨 奄美女性誌 P.18 農山漁村文化協会
(1978)
- 九州大学 「大島紬の生産、流通に関する調査」 報
告書 (1979)

- 鹿児島県大島染織指導所
崎田国男
創立五十周年記念誌 (1979)
- 杉本良一
伝統工芸品本場奄美大島紬 美への挑戦 (1979)
- 本場奄美大島紬協同組合
山本久美子
本場奄美大島紬伝統工芸 ジャパンローカルプレス (1980)
- 本場奄美大島紬協同組合
基 八重
大島紬年表 (1981)
- 社団法人奄美大島青年会議所
金原達夫
奄美大島紬と人々 第1-2巻 神戸女子大学 (1980)
- 金原達夫
鹿児島県立短期大学地域研究所
本場奄美大島紬協同組合創立八十周年記念誌 (1981)
- 金澤昭三郎・川村一男
笠原 保
島住み P.190 青嶺短歌会 (1982)
- 基 俊太郎
島興への胎動 (1984)
- 鹿児島県商工労働部
大島紬織物業の形成と発達 広島大学 (1984)
- 今西 慧
間 和夫
大島紬織物業の研究 多賀出版 (1985)
- 村野圭市
立大島工業高等学校
大島紬の研究 経済・科学・デザイン (1986)
- 佐竹京子
絹の魅力 (株)図書刊行会 (1987)
- 島を見直す P.94 南海日日新聞社 (1993)
- 本場大島紬産業の活性化と今後の課題 (1989)
- 本場奄美大島紬活性化企画立案書 (1991)
- わかりやすい絹の科学 文化出版局 (1991)
- 絹織物の産地 (1993)
- 奄美大島の自然とルーツ (1993)
- さねんばな 創刊号、奄美女性史サークル (1993)

通商産業省九州通商産業局

九州の産業技術の発生と発展の歴史 (財)

九州商工協会 (1994)

全国繊維工業技術協会

日本織物風土記 (1995)

ゆらおう会

いじゅん川 紬篇 箴の音 (1995)

鹿児島県大島支庁

奄美群島の概況 平成6年度版 P.233
(1995)