

7. 衣服の本質を変えた染色技術

物質は吸収する光の補色に見える

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明が進化し、生活の環境が変化するに従い、衣服に求められる役割は大きく変化してきました。身体の動きを制限されるような衣服や長時間着ることの出来ないような着心地の悪い衣服では利用されません。さらに文明が進化し人間生活に余裕ができてくると、装飾性のない衣服はあまり好まれなくなってきました。肌触りの良い繊維、比重の小さな軽い繊維、色鮮やかに染め上げた繊維、同じ衣服でも装飾性に違いが生じます。繊維や布の色合いはパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションモードの大切な要素になっています。この章では繊維を染め上げる染色について考えて見ましょう。

波長の短い X 線から波長の長い赤外線までの幅広い波長の電磁波が太陽から地球にありますが、地球大気の上層で 300 nm 以下の短波長の X 線や紫外線は吸収されて、300nm 以上の波長の可視光線と赤外線だけが地上に到達しています。地上に進化成育してきた人間は太陽光スペクトルの強さの割合を持つ光を白色の光と認識します。この割合を持たない光は白色(無色)の光には見えず、ある特定の色の光が弱い場合には図 7-1 に示すようなマンセルの色相環の反対側に位置する色(補色)に相当する有色の光として認識します。色素物質を白色の光で照らしますと、表 7-1 に示すように色素特有の波長の光を吸収しますから、物質からはその波長の光は反射してきません。結果としてその波長の光が欠如してしまい、色相環の補色に相当する色の光が色素から反射して来るために、補色の色をした物質に見えます。たとえば、約 500nm の青緑色の光を吸収する物質では白色の太陽光に照らされると、青緑色の光が吸収して弱められて補色の

表 7-1 色素の色と吸収波長 (nm)

吸収光の色	吸収波長	色素の色
紫	400～430	黄緑
青	430～490	黄橙
青緑	490～510	赤
緑	510～530	赤紫
黄緑	530～560	紫
黄	560～590	青
橙	590～610	緑
赤	610～730	青緑



図7-1 吸収光と反射光の色の関係

赤色の光を反射しますから赤色に見えます。

2つの原子が接近すると原子に属する電子が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な基底状態と反発力が働く不安定な励起状態の2つの状態が生じます。相互作用により生じる励起状態は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な基底状態に移動するために、原子の相互作用によりエネルギーの安定化が起こり原子は互いに結合します。このような結合を共有結合といい、生物などを構成するほとんど全ての物質で原子を結び付ける働きをしています。共有結合にはそれぞれの原子に属する電子のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつが結合に関与する2重結合、3個ずつが関与する3重結合の3種類があります。単結合では図7-2(A)のように結合軸上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2重結合では2個の電子が結合軸上で相互作用す

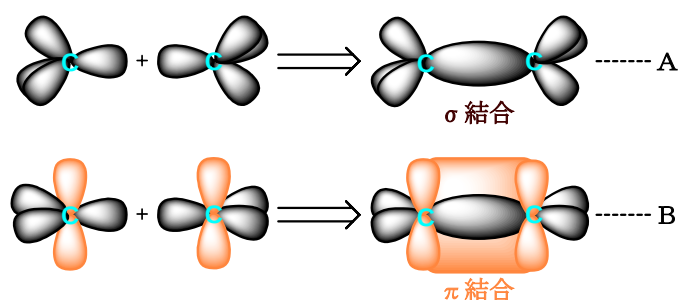


図7-2 C-C単結合とC=C2重結合

る σ 結合を作っていますが、残りの2個の電子は軸上に存在せず、直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図7-2(B)に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3重結合は6個の電子のうちの2個の電子が結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの4個の電子で作られる2本の π 結合からできています。

これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の結合の平均的な結合エネルギーを表7-2にまとめました。2重結合に関与している4個の電子のうちから2個の電子が関与しなくなって、単結合に変化するときには、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素＝炭素2重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素－炭素単結合が平均的に83 kcal/molですから、炭素＝炭素2重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約63 kcal/molと見積もることができ、 σ 結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

これらの結合エネルギーの2倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の1個が励起状態に移ります。共有結合は構成する元素によ

り 50～200 kcal/mol の範囲の結合エネルギーを持っていますから、 h をプランク定数、 λ を nm で表す光の波長とすると式 7-1 から分かるように紫外線あるいは可視光線に相当する光エネルギー E kcal/mol を吸収し励起状態に変化します。励起状態は不安定で、吸収した光と同じ波長の光を発光して元の基底状態に大部分は戻ります。このような結合の吸光と発光の過程で、熱輻射などによるエネルギーの損失で僅かながら光の発光量よりも吸光量が多くなりますから、結合に光を照射するときに特有の波長の光を吸収する結果になります。

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2.86 \times 10^4}{\lambda} \quad \text{式 7-1}$$

2 重結合や 3 重結合などの多重結合は σ 結合と π 結合からできていますが、 π 結合の結合エネルギーは平均的には約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合よりはかなり小さな値と考えられます。さらに多重結合が光を吸収するときには、 σ 結合が変化しないままで π 結合のみが励起状態になります。種々の多重結合について π 結合の結合エネルギーを表 7-2 に見積もりましたが、炭素＝炭素 2 重結合の π 結合は結合エネルギーが小さく比較的長波長の紫外線を吸収します。最も簡単な炭素＝炭素 2 重結合化合物のエチレンは 193nm の紫外線を吸収して励起状態に変化し π 結合を構成していた電子は反発しますが、 σ 結合が残っていますから結合距離の変化はほとんど起こりません。

2 つの隣り合った炭素＝炭素 2 重結合はお互いに影響しあうために、共鳴により安定化が起こりますが、同時に π 結合が広がって均一化します。エチレンでは 1 本の π 結合が 1 つの炭素－炭素結合上に局在化していますが、2 つの 2 重結合が隣り合っているブタジエンでは、2 本の π 結合が共鳴により 3 本の結合上に分散して安定化します。表 7-1 に示すように、ブタジエンの 2 重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に 2 重結合の π 結合性はエチレンに比較して約 8kcal/mol 小さくなると見積もられます。そのため、ブタジエンはエチレンに比較して約 30nm 長波長の光を吸収します。

トマトの赤色の色素リコピンは 15 本の炭素＝炭素 2 重結合と 14 本の炭素－炭素単結合が交互に連続した構造をしていますから、15 本の π 結合は 29 本の炭素－炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。同じように、人参の赤色の色素カロチンは 11 本の炭素＝炭素 2 重結合と 10 本の炭素－炭素単結合が交互に連続した構造を持っていますから、11 本の π 結合は 21 本の炭素－炭素結合上に分散して共鳴安定化しています。共鳴した π 結合が長い炭素鎖に非局在化した化合物は π 結合の結合エネルギーが小さく、長波長の光を吸収します。このような色素に白色の光を照射するとき、特有の波長の光が吸収されてしまいますから、色素からはその波長の光は反射してきません。結果としてその波長の光が欠如してしまい、図 7-1 に示すように色相環の補色に相当する色の光が色素から反射してきます。白色の光に照らされるときに、リコピンは 517nm の緑色

表 7-2 共有結合の結合エネルギーと光吸収波長

結合	化合物	結合 エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm	結合	化合物	結合 エネルギー kcal/mol	吸収波長 nm
C-H	CH ₃ -H	104	138	C-O	CH ₃ -OH	91	157
C-H	C ₂ H ₅ -H	98	146	C-O	C ₆ H ₅ -OH	112	128
C-H	C ₆ H ₅ -H	112	128	C-O	CH ₃ O-CH ₃	80	179
C-H	HOCH ₂ -H	92	155	C=O	CH ₃ CH=O	81	176
C-H	CH ₃ CO-H	86	166		(π 結合)	85	168
C-H	C ₆ H ₅ CO-H	74	193	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	80	179
N-H	NH ₂ -H	94	152		(π 結合)	88	163
N-H	CH ₃ NH-H	92	155	C=O	OC=O	128	112
N-H	C ₆ H ₅ NH-H	80	179	C-N	CH ₃ -NH ₂	79	181
O-H	HO-H	119	120	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	100	143
O-H	CH ₃ O-H	102	140	C-F	CH ₃ -F	108	132
O-H	CH ₃ COO-H	112	128	C-Cl	CH ₃ -Cl	84	170
C-C	CH ₃ -CH ₃	88	163	C-Cl	CCl ₃ -Cl	73	196
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	112	128	C-Br	CH ₃ -Br	70	204
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	100	143	C-I	CH ₃ -I	56	255
C-C	C ₆ H ₆	138	104	N-N	H ₂ N-NH ₂	59	242
	(π 結合)	55	260	N=N	HN=NH	100	143
C=C	CH ₂ =CH ₂	83	172		(π 結合)	41	349
	(π 結合)	74	193	N $\equiv$ N	N ₂	113	127
C $\equiv$ C	CH $\equiv$ CH	72	200		(π 結合)	63	227
	(π 結合)	54	265	O-O	HO-OH	50	286
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	100	143	O=O	O ₂	119	120
	(π 結合)	66	217		(π 結合)	69	207

の光を、カロチンは 450 nm の青色の光を吸収しますから、それぞれ補色に相当する赤色と黄色の光が色素から反射し、赤色と黄色の色素物質として見えます。

緑青(ろくしょう)は塩基性炭酸銅、赤褐色の鉄錆びやべんがらは酸化第二鉄ですから、共有結合を持たない金属元素の化合物にも有色の物質があります。第 5 章で説明したように、代表的な酸として知られる塩化水素と塩基として知られるアンモニアは速やかに

反応しますが、この時、水素陽イオンの空の軌道にアンモニアの結合していない 2 個の電子が供給されて配位結合し、塩化アンモニウムが生成します。チタンの原子は最も外側の軌道(4s 軌道)に 2 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に 2 個の電子を持っています。内側にある 2 個の電子の軌道は最も外側の軌道にある 2 個の電子と相互に影響しあって 6 個の新しい混成軌道を作ります。これらの軌道に含まれている 4 個の電子が失われると 4 価の陽イオンになりますが同時に 6 個の空の混成軌道が残ります。このように空の軌道を持つ化合物は Lewis の酸に相当する化合物ですから、2 個の電子を持つ化合物から電子対を拝借して配位結合します。

20 個の電子を持つカルシウム原子よりも多くの電子を持つ原子では、チタンと同じようにエネルギー的に非常に近い軌道が相互に影響しあって 4 個あるいは 6 個の混成軌道を作ります。これらの混成軌道に結合していない電子対を持つアンモニアや水などが配位して配位結合しますが、その結合エネルギーはあまり大きくありません。このようにして形成する配位結合の結合エネルギーは金属イオンの性質だけでなく、結合していない電子対を持つ分子やイオンの性質も大きく影響します。構成する原子の種類により共有結合のエネルギーが異なるために、吸収する光の波長が異なり、反射する光の色も違ってきます。同じように配位結合を持つ物質に光を照射するときに、配位結合のエネルギーが小さな物質では長波長の光を吸収し、大きな配位結合のエネルギーを持つ物質では波長の短い光を吸収します。吸収する光の波長が変化すれば当然反射する光も変化しますから、配位結合を持つ物質は種々の色を示します。

27 個の電子を持つコバルトの原子は最も外側の軌道(4s 軌道)に 2 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に 7 個の電子を持っています。内側にある 3d 軌道が最も外側の 4s 軌道や 4p 軌道と相互に影響しあって 6 個の新しい軌道を作ります。コバルトの原子から 3 個の電子が失われて 3 価の陽イオンになったコバルトには 6 個の混成軌道が残りますから、結合していない電子対を持つアンモニアや水や塩素イオンなどが配位します。アンモニアが 6 分子配位した塩化コバルトは橙色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ なる構造式を持つ結晶、5 分子配位した塩化コバルトは赤紫色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ なる構造式を持つ結晶、4 分子配位した塩化コバルトは緑色の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ なる構造式を持つ結晶になります。また、5 分子のアンモニアと 1 分子の水が配位した塩化コバルトは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ なる構造式を持つ赤褐色の結晶になります。

長く共鳴した多重結合や金属元素との配位結合のように比較的小さな結合エネルギーを持つ物質は特定の波長の光を吸収しますから、白色の光を照射しますとその波長の光だけが吸収されその補色に相当する色の光が反射してきます。そのために、補色の色を持った物質として認識することができます。このように有色に見えるような物質を繊維や布に付着させれば、祇園の舞妓が着飾ったり渋谷のギャルが好んで身に着ける華や

かな衣服を作ることができます。

出藍の誉れは酸化反応で

祇園の舞妓が着飾る衣装やパリなど世界の各地の華やかなファッションモードに欠かせない大切な要素は繊維や布を染め上げた鮮やかな色合いです。色鮮やかに染め上げた繊維や装飾性の高い衣服を作るためには、染料と呼ばれる有色の物質を繊維や布に付着させなければなりません。繊維や布は固体ですから単純に固体の色素と混ぜてもほとんど付着しません。墨は有機化合物を不完全燃焼させて発生する煤を集めた炭素単体の微細粉末固体ですから、最も容易に入手でき褪色性や化学反応性や水溶性のほとんどない有色の物質で、その上大きな表面積を持っていますから種々の物質を吸着します。布も細くて長い繊維に縫いを掛けたり絡めたりして作られていますから大きな表面積を持っており、墨などの微細な物質を吸着します。墨を布に付着させますと黒く堅牢に染まりほとんど永久に脱色しませんので、古来最も簡単で安価に染色が出来ます。そのため、衣服の質素であることを示す意味で、日本では仏教の僧侶は墨染めの衣を平服に用いています。しかし、墨染めは黒色にしか染められませんから、華やかさに欠けます。

墨ほどに強い吸着性を持つ有色物質はほとんどありませんから、一般的には有色物質を水などの溶媒に溶かして有色溶液として繊維や布を浸し、有色物質を繊維に吸着させて着色します。しかし、水などの溶媒に対する溶解度が大きいと有色物質は濃度の高い有色溶液を作りますが、洗濯などで水洗いすれば有色物質は溶け出してしまい、容易に褪色してしまいます。そのために吸着だけによる着色ではなく、有色物質の溶解度の変化や繊維との新たな化学結合の形成などの化学変化を伴う着色法が行われています。

「インドの染料」という意味をもつインディゴは豆科のキアイやナンバンコマツナギやタデ科のタデアイやアブラナ科のウォードなど種々の植物に含まれるインディカンから作られる染料です。日本の藍はタデアイから煮出した抽出液を用いる染料で、小麦粉を作るときにできてしまう小麦のふすまとタデアイの草と灰汁を瓶に入れて醗酵させますと塩基性条件下で成分が加水分解し、黄色で表面が若干青色の水溶液になります。この溶液に布や繊維を浸し、さらに溶液の染み込んだ布や繊維を空気に晒しますと、酸化反応が進行して水に不溶な青色のインディゴが布や繊維の上に生成します。この黄色の藍の溶液に浸した布を空気中に晒しますと青色に変化しますから、「青は藍より出でて藍より青し」という格言が生まれました。この出藍の誉れは図 7-3 に示すように、植物に含まれるインディカンがインドキシルとブドウ糖のエーテル結合した物質ですから、醗酵などにより加水分解されてインドキシルを生成する変化です。インドキシルは空気により酸化されてロイコインディゴに二量化しますが、さらに空気により酸化されて青色のインディゴを生成します。ロイコインディゴは無色の物質で水によく溶けますから、この溶液に布を浸した後に空気に晒しますと、インディゴが繊維の間で生成します。インディゴはほとんど水に溶けませんから、図 7-4(C)のように美しい青色に生成したイ

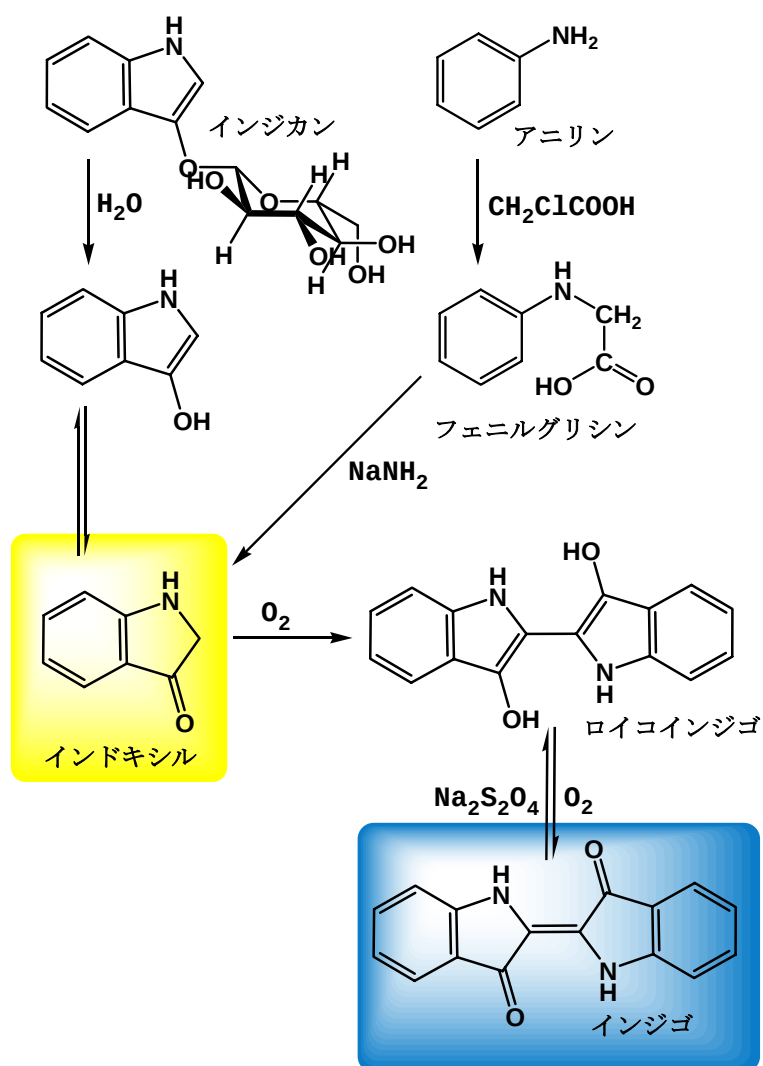


図7-3 インジゴの生成の化学変化

インディゴは布や繊維の上でそのまま吸着して染色が完了します。インディゴは醗酵したりナトリウムヒドロサルファイト(別名ハイポ)により還元すれば、ロイコインディゴに変化させることができるために藍玉としてインディゴの塊を作るようになりました。

藍の染料は江戸時代には非常に高価でしたから、特産地の徳島を治めていた蜂須賀藩にとっては貴重な財源であったようです。西欧においてもインディゴは極めて貴重な染料でしたので、

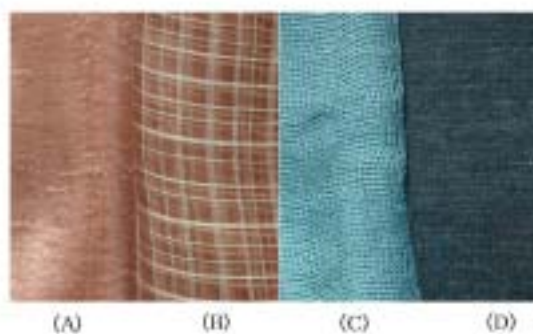


図7-4 草木染の布

1890 年にドイツ人の Heumann が当時の合成化学の知識を基にアニリンを原料にして人工的に合成しました。その後合成法に種々の改良が加えられて図 7-3 に示すように安価に利用しうる染料になりましたから、図 7-4(D)のように木綿のパンツをこのインディゴで色濃く染めたブルージーンズあるいはジーパンとして広く労働服に利用されるようになりました。現在ではブルージーンズを着る筋肉労働者をブルーカラーと呼ぶほどに最も普及している染料になりました。

西郷隆盛が好んだ泥染め紺

藍染めとともに古くから種々の植物を用いた草木染が衣服の染色に用いられてきました。例えば、図 7-4(A)は桜の小枝から、図 7-4(B)はカリンの実から煮出した汁で絹の布を煮て染色した物です。桜やカリンにはタンニンと呼ばれる色素が含まれていますが、タンニンはベンゼン環に水酸基の結合したフェノールの部分構造を持つ一群の植物成分で、紫外線を吸収して植物細胞を保護する働きをされると考えられています。他の多くの高等植物にもタンニンが含まれていますので、外国の文献から引用しましたので多少馴染みのない植物に関するものですが、表 7-3 には種々の植物に含まれるタンニンの割合を掲げておきました。

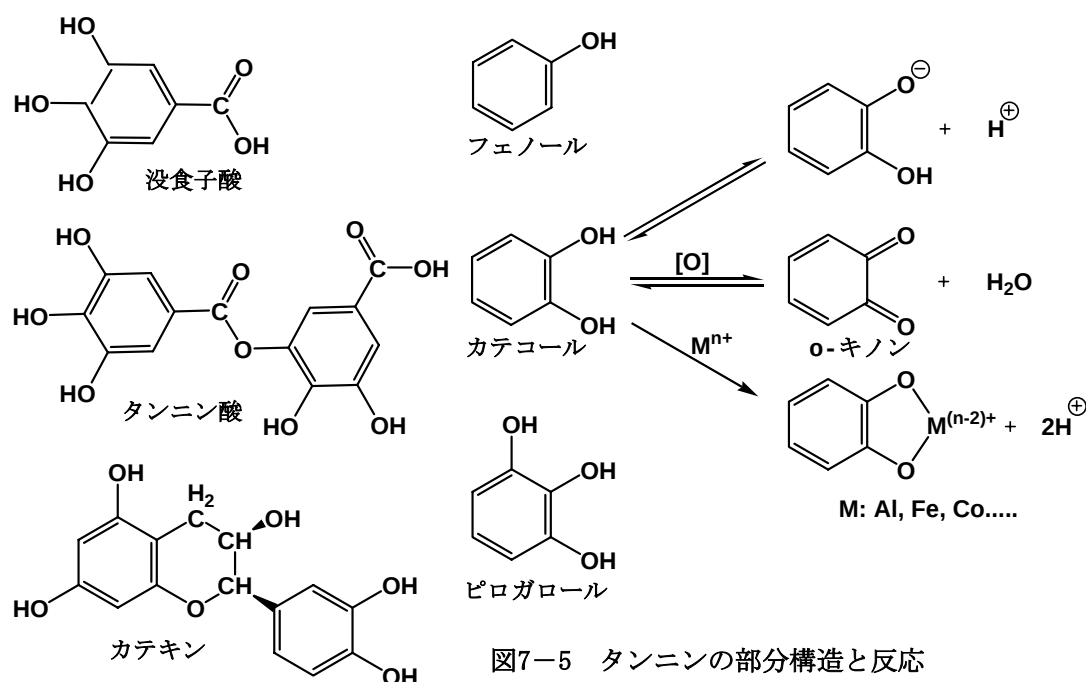
タンニンにはタンニン酸と呼ばれる没食子酸の没食子酸エステルや没食子酸のブドウ糖エステルを基本骨格とした加水分解型タンニンとカテキンの重合体に没食子酸が縮合した縮合型タンニンがあります。

図 7-5 に示すように没食子酸もカテキンもベンゼン環上に隣接する多くの水酸基の結合したポリフェノール類ですから、ベンゼン環上に隣接する水酸基を 2 個持つカテコールや 3 個持つピロガロールの性質を調べることで染料や染色を考える上で大切なことと思われます。

フェノールもカテコールもピロガロールも没食子酸も多くの水酸基を持っていますから、水分子と水素結合を形成することができ、水に対して高い溶解度を示します。同じように種々の植物中に存在するタンニンも高い水溶性を示しますから容易に抽出液を作ることが

表 7-3 植物中のタンニンの含有量

植物名	部位	含有量 (%)
ピスタチオ	瘤	30 ~ 40
漆	葉	17 ~ 38
ヌルデ	瘤	70
ヤシャブシ	果実	25 ~ 28
コナラ	幹	25 ~ 30
アカシヤ	幹	20 ~ 51
カワラフジ	莢	30 ~ 50
紫檀	抽出液	40 ~ 50
ゴム	分泌液	58 ~ 65
マングローブ	幹	21 ~ 58
タマリスク	幹	26 ~ 58



出来ます。また、フェノールの水酸基が解離して水素陽イオンとともに生ずるフェノレート陰イオンは、酸素上の電子がベンゼン環状の π 電子と共鳴するために安定化し、同じように水酸基を持つエタノールなどのアルコール類と比較して解離し易く若干の酸性を示します。カテコールやピロガロールなども解離して生ずる陰イオンが安定化するために若干の酸性を示します。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの塩基性水溶液の中ではフェノールもカテコールもピロガロールも酸・塩基反応によりそれぞれ対応する塩を生じます。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液とフェノールやカテコールやピロガロールを反応させると、これらのフェノール類のアルミニウム錯塩や鉄錯塩を生成しますが、いずれもあまり水に対する溶解度が高くありません。アルミニウム錯塩はほとんど顕著な着色をしますが、鉄やコバルトなどの金属錯塩は種々の色を呈します。表 7-4 には種々のフェノール類と塩化鉄の反応で発色する色を、表 7-5 にはカテコールと種々の金属元素の間に形成する錯塩の色を掲げておきます。

表 7-6 にはタンニンに関連のある物質が最も強く吸収する光の波長(極大吸収波長)とその中で最も長波長の極大吸収における吸光係数を掲げておきますが、この吸光係数は吸収の強さを表わす指標で大きい値ほど光を効率よく吸収します。 π 電子が強く共鳴したベンゼンは 255nm で吸収極大を示しますが、分子の対称性が高いためにその吸光係数は大きくありません。フェノールやカテコールはベンゼン環に水酸基が結合しているために対称性が崩れて吸光係数が大きくなります。さらにカルボン酸の原子団によりベンゼン環上に大きな電子の偏りが生じるために、没食子酸は大きな吸光係数を示します。没食子酸の吸収極大は 273nm の紫外線の光ですが、吸収の裾野が紫色の可視光線

の領域に掛かっているために、没食子酸やタンニン酸は若干黄褐色を帯びます。

表 7-4 塩化鉄反応の色

化合物名	色
カテコール	赤褐色
フェノール	紫色
ピロガロール	赤色
2,4 - ジオキシ安息香酸	赤紫色
4 - オキシ安息香酸	橙色
没食子酸	青黒色
タンニン酸	青黒色

表 7-5 カテコール錯塩の色

金属元素名	色
ニッケル	褐色
コバルト	赤褐色
クロム	緑色
鉄	赤褐色
バナジウム	緑色
アルミニウム	淡黄色

カテコールやピロガロールなどのように隣接する 2 個の水酸基を持つベンゼン環化合物は **o**-ベンゾキノン類に容易に酸化されます。カテコールを酸化して **o**-ベンゾキノンを与える反応の酸化還元電位が **0.79V** ですから、この値よりも大きな酸化還元電位を持つ酸素、硝酸銀、クロム酸カリウム、二酸化マンガン、塩素ガス、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤で容易に酸化反応が進行します。さらに、第 2 鉄イオン(Fe^{3+})から第 1 鉄イオン(Fe^{2+})への酸化還元電位は **0.77V** ですから、適当な反応条件の下で塩化鉄や鉄錆びなど種々の鉄の化合物により、カテコールなどの多くのポリフェノール類の **o**-キノン類への酸化反応が進行します。逆に **o**-ベンゾキノン類から 2 個の水酸基を持つベンゼン環化合物への還元反応は酸化還元電位が **0.79V** よりも小さなナトリウムやカルシウムやアルミニウムや鉄や亜鉛などの金属、硫黄や二酸化硫黄やナトリウムヒドロサルファイトなどの硫黄の化合物により進行します。

カテコールの極大吸収は紫外線の領域で、その吸収の裾野が紫色の可視光線の領域にわずかにかかっていますが、酸化されて生成する **o**-ベンゾキノンは π 電子の共鳴の仕方が変化するために、**100nm** ほど長波長の領域に極大吸収が移動します。さらに、吸光係数は小さいながら **580nm** の領域にも極大吸収を持っていますから、黄色の光を吸収します。同じように没食子酸やタンニン酸などのポリフェノール類も酸化されますとその極大吸収が長波長領域に移動します。酸素はポリフェノール類の酸化剤の中でも最も満遍なく生活環境に存在していますから、タンニンの吸着した繊維を空气中に晒しておけば自然に **o**-ベンゾキノン類に酸化され、繊維の上で濃く発色してきます。草木染では種々の植物のタンニンを繊維に何回も吸着を繰り返し吸着させますが、さらに空気に晒して酸化させることにより濃色に染色しています。

桜の小枝やカリンの実など種々の草木に含まれているタンニンをお湯で煮出した水

表 7-6 天然染料関連物質の極大吸収

化合物名	極大吸収（吸光係数）		
ベンゼン	256(250)		
フェノール	218	271(1900)	
カテコール	214	274(2500)	
ピロガロール	266(830)		
o-キノン	385(1600)		
3-オキシ-o-キノン	375(1600)		
安息香酸	227	278(400)	
3-オキシ安息香酸	238	299(3000)	
4-オキシ安息香酸	215	250(15000)	
没食子酸		273(11500)	
アントラセン	218	252	357(7700)
アントラキノン	252	272	323(4500)
1-オキシアントラキノン	252	266	402(5500)
2-オキシアントラキノン	245	271	368(3900)
アリザリン	246	278	415(6200)
プルプリン	256	290	478(9000)

溶液に繊維を浸せば、綿や絹の繊維の上に淡黄色のタンニンが弱く吸着されます。しかし、種々の植物中に存在するタンニンは多くの水酸基を持っているので、水に対して高い溶解度を示しますから、そのままでは次第に褪色してしまいます。硫酸カリウムアルミニウム（別名：カリ明礬）で後処理をしますと、タンニンは水に難溶なアルミニウム錯塩を生成して、タンニンの淡黄色の色素を繊維に固定します。このように繊維の上に水溶性の色素を固定する処理を媒染と呼んでいます。古くから八丈島ではイネ科のコブナ草に含まれるタンニンを絹の繊維に吸着させ木灰で媒染して染色してきましたが、鮮やかな黄色の反物に仕上がりますので黄八丈と呼ばれて非常に珍重されてきました。

タンニンは塩化鉄や鉄錆などの鉄イオンと反応して青黒色の鉄錯塩を形成しますが、この鉄タンニン錯塩は酸や塩基や日光などに対して分解し難く化学的に非常に安定なために、褪色し難いばかりでなく素材の表面に保護膜をつくり内部の変性を抑えます。タンニンも鉄錆びも身近で入手し易い物質ですから、西欧では古くからペンのインクに用いられてきました。明治維新以前の日本の女性は鉄片を酢に溶かしてタンニンと混ぜて歯に塗って鉄タンニン錯塩を形成して歯の表面を黒く染めてきましたが、本来、このおはぐろ（鉄漿）の習慣は歯を虫歯から護る目的でなされていたのではないかと考えられます。

す。綿や絹の繊維にタンニンを吸着させて、鉄のイオンで媒染すれば繊維の上に鉄のタンニン錯塩が生成して青黒色のインクの色に染色します。土の中には鉄錆びが多く含まれていますから、タンニンを吸着した繊維を土の中に埋めておきますと、自然に繊維の上で鉄のタンニン錯塩が形成されます。図 7-6 に示す車輪梅(別名ティーチ木)は庭木などに広く植えられている灌木ですが、その幹や根を湯で煎じて赤褐色の液汁を作り絹糸や木綿糸を何回も浸します。灌木から抽出されたタンニンが繊維に吸着して次第に濃い赤褐色に染色されます。染色し



図7-6 薩摩絣や大島績に用いられる車輪梅

た繊維を鉄錆が多く含まれる泥水の中に漬け込み鉄タンニン錯塩を形成させ、青黒色に媒染させる染色技法が泥染めとして用いられてきました。鹿児島県の薩摩地方や奄美大島では、この泥染めにより薩摩絣や大島績などの青黒色の艶やかな織物が作られてきましたので、西郷隆盛は薩摩絣を好んで着用していたと伝えられています。

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明の進化に伴い衣服に求められる役割は大きく変化し、装飾性の高い衣服が好まれるようになってきました。色鮮やかに仕立てた衣服を着ることが女性の憧れになりました。化学の知識や技術が未発達時代には天然自然に存在する植物や動物の成分を利用して種々の色合いの衣服を作り上げて来ました。永年の経験と知識の蓄積により、代表的な染料としてインディゴとタンニンに集約され、媒染の技術の発達によりその堅牢性も向上しました。

化学技術で価格破壊した茜染め

衣服は本来的には身体の弱点を護るためのものでしたが、文明の進化に伴って装飾性のない衣服はあまり好まれなくなってきました。色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションモードの大切な要素になっています。藍染めのインディゴや草木染のタンニンはいずれも色の褪せることのない堅牢な染料ですが、色合いが地味で華やかさがありません。インディゴやタンニンを用いた染色と異なり、つる草の茜を用いた茜染めは繊維を赤色に鮮やかに染め上げる草木染として古くから広く行われてきました。茜は日本の山野に広く分布するつる性の多年草で、根は黄赤色の太いひげ状の形をしており、アリザリンとプルプリンのブドウ糖エーテル(配糖体)を多く含んでいます。茜の根を細断して水に漬けて醗酵させますと、アリザリンと

プルプリンがそれぞれの配糖体から加水分解されて生成してきます。また、水に長時間浸しますと成分のアリザリンとプルプリンの配糖体が抽出されてきますから、この抽出液を数時間かけて煮詰めてゆきますとアリザリンとプルプリンが加水分解されて濃縮してきます。

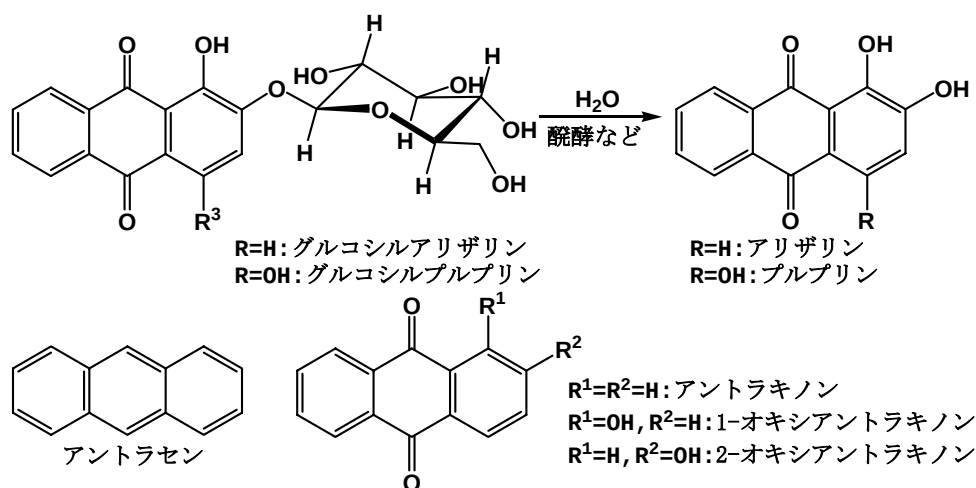


図7-7 アリザリン関連物質の構造

アリザリンとプルプリンは図 7-7 に示すようにベンゼン環が3つ連なったアントラセンの仲間のアントラキノン類ですから π 電子が長く共役しています。そのため、アントラセンもアントラキノンもかなり長波長の紫外線領域に強い光吸収の極大を持っています。表 7-6 にはアリザリンに関連のある物質が強く吸収する光の波長(極大吸収波長)とその中で最も長波長の極大吸収における吸光係数を掲げておきます。アントラキノンでは 323nm で最も長波長の光を吸収しますが、2 位に結合した水酸基はこの吸収帯を約 40nm 長波長の領域に移動させ、2-ヒドロキシアントラキノンでは 368nm に極大吸収を持っています。また、1-ヒドロキシアントラキノンの水酸基は炭素＝酸素 2 重結合と近いために相互作用し、極大吸収が約 80nm ほど大きく長波長に移動します。アリザリンもプルプリンもアントラキノンの 1 位と 2 位に隣り合う 2 個の水酸基を持っていますから、1-ヒドロキシアントラキノンと同じように長波長領域の光を強く吸収をします。アリザリンでは 415nm に吸光係数が 6200 の極大吸収を持つ物質ですから黄赤色を呈しています。また、プルプリンでは 478nm に吸光係数が 9000 の極大吸収を示していますから黄橙色を呈します。

カテコールやピロガロールなどが解離して生ずる陰イオンが多少安定化するために、若干の酸性を示しますから、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの塩基性水溶液の中ではフェノールもカテコールもピロガロールも酸・塩基反応によりそれぞれ対応する塩を生じます。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液とフェノールやカテコールやピロガロールを反応させると、これらのフェノール類のアルミニウム錯

塩や鉄錯塩を生成しますが、いずれもあまり水に対する溶解度が高くありません。アリザリンとプルプリンは隣り合った2個の水酸基を部分構造として持っていますから、フェノールやカテコールやピロガロールと同じように種々の金属イオンと反応して金属錯塩を形成します。プルプリンはジルコニウムやチタンやハフニウムなどと錯塩を形成して 560nm の領域に強い極大吸収を持ちますから青紫色を呈します。同じようにアリザリンの鉄錯塩やマグネシウム錯塩やバリウム錯塩は紫色、クロム錯塩やカルシウム錯塩は赤紫色、アルミニウム錯塩は赤、マンガン錯塩は褐色、錫錯塩は橙色に発色します。これらの金属錯塩は水に不溶で耐熱性や耐光性に富んでいますから、染料として極めて優れています。鉄錆びやカリ明礬の溶液に絹の糸や布を浸して前処理をしてから、茜から得られるアリザリンやプルプリンの溶液の中で繊維を煮ますと対応する金属の錯塩を形成して鮮やかな色に染色します。

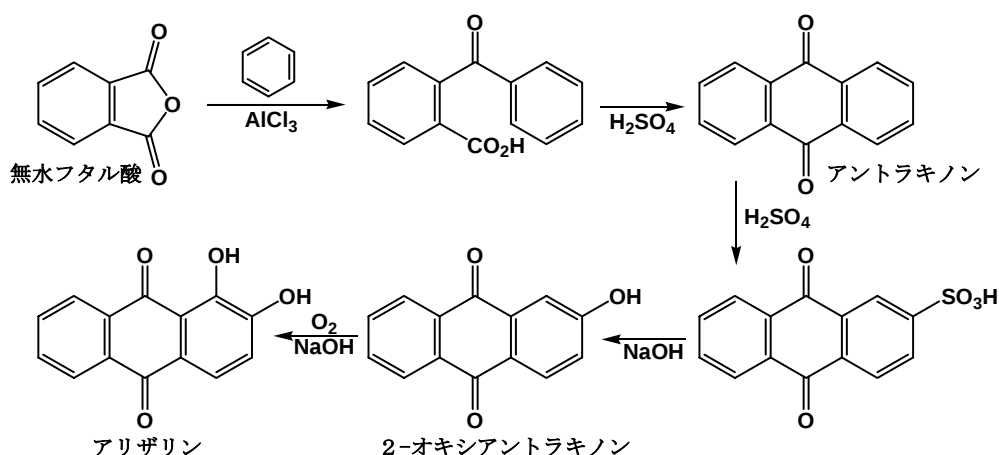


図 7-8 アリザリンの合成経路

アリザリンは糸や布を鮮やかな赤色に染め上げることのできる植物由来の染料で、19 世紀半には生産調整されていたため、かなり高価な価格が維持されていました。後世にまで名前の残っている Perkin や Liebermann や Graebe や Caro などの化学者が簡便な合成法を研究した結果、図 7-8 に示すような無水フタル酸からの合成の成功が一気に市場のアリザリンの価格破壊をもたらしました。自然がもたらした貴重な産物を人間の知恵と技術で大量に安く合成した初期の成功例でした。

酸素と水と紫外線が色褪せの元凶

色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションの世界で持て囃されるようになりますと、藍染めのインディゴや草木染のタンニンや茜染めのアリザリンだけでは種々の色調と彩度を持った染料を充分に用意することができなくなって来ました。その上、あまり色の褪せることがなく洗濯の折にも色落ちのない堅牢な染料であることが要求されるようになって来ました。Perkin や

Liebermann など多くの化学者の研究により、アニリンからインディゴが無水フタル酸からアリザリンが天然の物よりも安く純粋に合成できるようになりましたが、その後、染料工業が化学工業の重要な部分を占めるように成長するに伴い、染色に関する基礎的な研究も進んできました。

本章のはじめに述べたように、物質が吸収する光の色の補色はその物質の色として見えますが、通常炭素-炭素単結合などの共有結合の吸収する光は短波長の紫外線ですから、人間の目には確認できません。単独では炭素=炭素 2 重結合も約 200nm の短い紫外線しか吸収しませんが、数個の炭素=炭素 2 重結合が連続して結合しますと目に見える可視光線を吸収するようになります。

また、ベンゼン環を含む物質は約 250nm に極大吸収を示していますから無色の物質として認識されますが、2 個以上のベンゼン環が連結したナフタレン環やアントラセン環を持つ物質には可視光線を吸収する有色の物質があります。さらに、窒素=窒素 2 重結合などの窒素や酸素を含む 2 重結合の物質には可視光線を吸収するものが多く知られています。

インディゴやアリザリンのほかに、多くの多重結合を持つ物質や多くのベンゼン環を持つ物質が可視光線を吸収する色素物質として多種多様に合成され、染料に用いられてきました。アゾ染料の窒素=窒素 2 重結合を形成するジアゾカップリング反応の成功が染料合成の進歩に非常に貢献し、藍染めや茜染めに限られていた染料の色調の拡がりや堅牢性が向上しました。1876 年に始めて酸性アゾ染料として商品化されたオレンジ II は 484nm に極大吸収を持つ黄橙色の染料で現在も広く用いられていますが、このオレンジ II の合成経路を図 7-9 に示

しておきます。現在では、アゾ染料が全染料の 50%以上の種類を占めていますが、他にもアリザリンなどのアントラキノン誘導体と重金属錯塩のフタロシアニン染料が衣服の染色に広く用いられています。窒素=窒素 2 重結合やアントラキノンのように、共通の部分構造を有する染料が多く合成されていますので、表 7-7 に分類名とその主要な部分構造を掲げておきます。

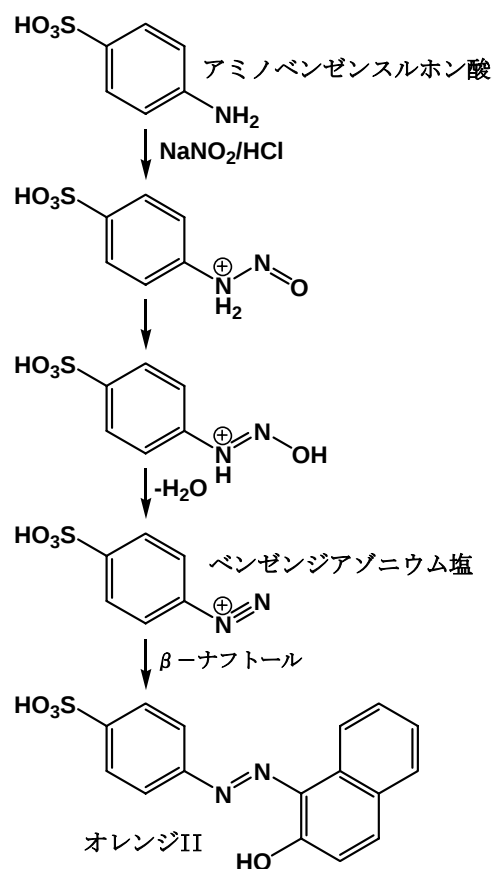
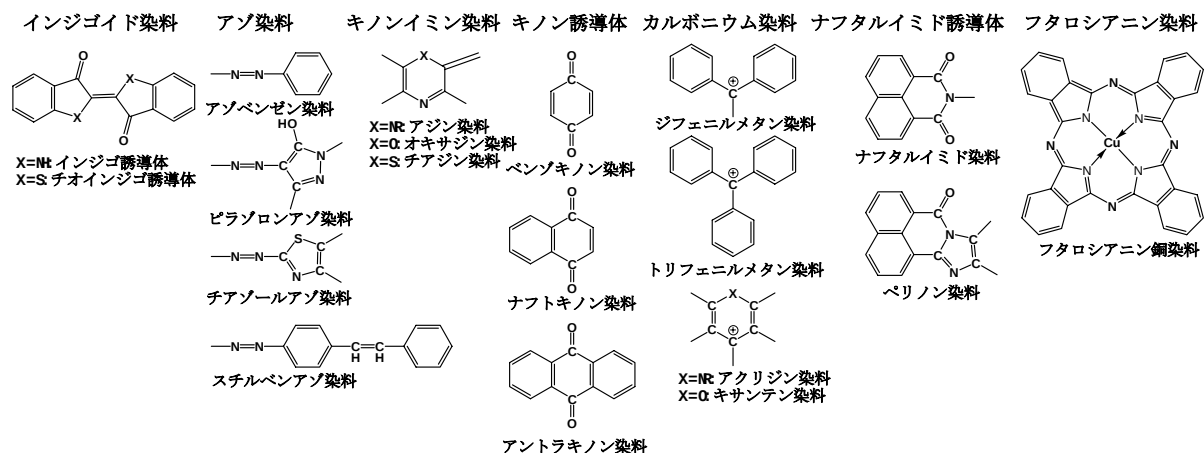


図7-9 オレンジIIの合成経路

表7-7 染料の分類と主要な部分構造



人間の生活環境では水と酸素が至るところに存在し、紫外線を含む太陽光が常に降り注いでいます。藍染めのインディゴはインドキシルが酸素により酸化されて生成しますから、これらの生活環境で比較的に安定であり褪色しません。また、ベンゼン環は 2 重結合の共鳴安定化が大きく、化学変化により反って不安定化するために、生活環境においてもほとんど化学変化を起こしませんから、褪色し難い堅牢な染料です。しかし、連続した炭素＝炭素 2 重結合は紫外線を吸収して重合したり、酸素分子と容易に反応する性質を持っていますから、生活環境では比較的容易に化学変化を起こして褪色してしまいます。また、窒素＝窒素 2 重結合を持つアゾ染料は図 7-10 に示すような反応経路を経て、紫外線によりトランス-シス異性化して変色しますが、さらに紫外線を吸収し水により還元されてアニリン類に分解して褪色してしまいます。

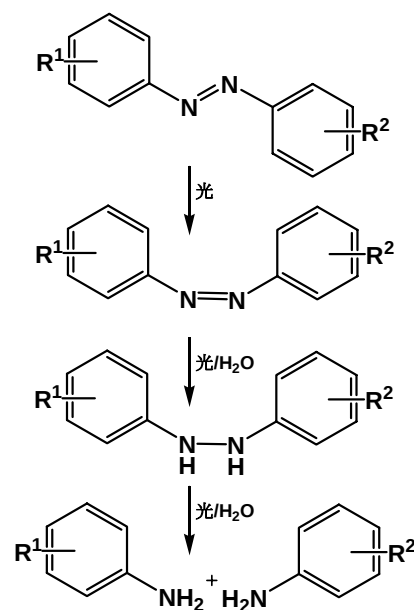


図7-10 アゾ化合物の光還元反応

衣服に付着し易い汗や食品や海水の中には酸や塩基や塩や油性物質などの物質が含まれており、多くの金属イオンも含まれていますから、種々の化学反応を触媒します。タンニンなどのように媒染処理により、種々の金属イオンと錯化合物を形成させ、発色させるとともに水に対する溶解度を低下させて、繊維に強く吸着させる染料が多く用いられています。これらの金属錯化合物のなかには、他の金属イオンと交換反応を起こすことがありますから、染料の色調が変化したり、水に対する溶解度が増大して褪色することもあります。

このように生活環境における染料の色素部分の化学的変性による変色や褪色のほか、染料が繊維のどのような部位に、どのような相互作用で、結びついているかを示す染料の繊維への染着状態が、染料の褪色や堅牢性に密接に関係していると思われます。染料が繊維と共有結合で結合していれば強固に染着しますが、イオン結合や水素結合で結ばれている場合には水の中では水との結合と競合しますから、洗濯などによる色落ちが若干考えられます。さらに、吸着力や静電引力などの分子間力による染着は極めて弱く、堅牢性に乏しくなると思われます。

木綿や再生繊維はブドウ糖が1,4-グリコシド結合により長く繋がったセルロースでできていますから、分子はかなり規則的に整列して結晶化が進んでおり、その間に多くの水酸基が存在しています。この規則的に整列したセルロースの間に割り込んだ染料は、その隙間から取り去ることが容易ではないために堅牢に染色します。さらに、多くの染料はスルホン酸基(SO_3H)を有しているために水酸基との間に強い水素結合を以って安定化しますから比較的堅牢に染色します。光を吸収して発色する色素部分とセルロースの水酸基を直接共有結合で結び付ける連結基部分からなる反応染料がセルロースを堅牢に染色する染料としてもっとも多く用いられています。図7-11にはトリアジン系とビニルスルホン系の連結基部分を持つ反応染料の結合反応をまとめておきます。セルロースの水酸基と色素部分の間に連結基部分を挿んでエーテル結合で結んでいますから、これらの反応染料はほとんど色落ちすることなく堅牢に染色されます。特にエーテル結合が中性付近では極めて安定な結合ですから、反応染料に関して酸性あるいは塩基性の環境よりもpH7付近で100倍以上の堅牢性が報告されています。

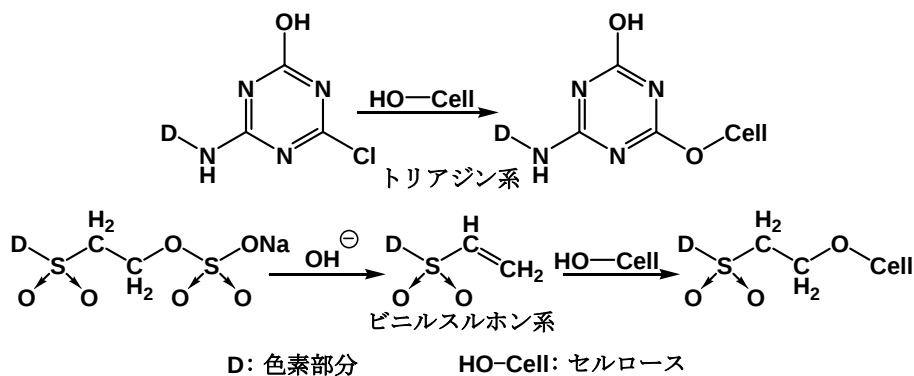
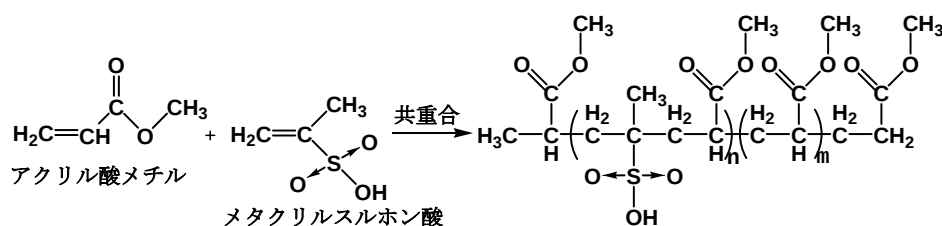


図7-11 反応染料とセルロースの反応例

羊毛や絹はセリンをはじめ種々のアミノ酸がペプチド結合により長く繋がった構造をしていますから、分子の側鎖に水酸基やアミノ基やカルボン酸などの原子団を有しています。これらの原子団に種々の染料がイオン結合あるいは水素結合などの相互作用により堅牢な染色をします。特に、陰イオンを持つ酸性染料とイオン結合を形成して染色しますから、羊毛繊維中のリジンなどに由来するアミノ基の数に対応して濃く染色できますが、羊毛中のリジンの構成比率は2.1%程度ですから、ある一定の濃さで飽和の状態

このように天然繊維や再生繊維は長い鎖状分子の枝の部分に水酸基やアミノ基やカルボン酸が結合していますから、共有結合やイオン結合や水素結合などの相互作用により種々の染料が堅牢に染着します。しかし、PETに代表されるポリエステル類ではCH₂の鎖とテレフタル酸のベンゼン環がエステル結合で長く結ばれた分子の構造を持っていますから、共有結合やイオン結合による染料との相互作用は期待できません。また、PETを構成するCH₂もベンゼン間もエステル結合も親水性が無くほとんど水素結合による相互作用も期待できません。そのため、ポリエステル類は主に染料との吸着の相互作用により染着しています。同じようにナイロンもCH₂の鎖がアミド結合で長く結ばれた分子の構造を持っていますから、主に染料との吸着の相互作用により染着しており、若干堅牢な染色に制限があります。

染料の色素部分は生活環境に広く存在する水と酸素と紫外線の働きで化学的な変化



により次第に変色や褪色して行きますが、同時に繊維に染着している染料が洗濯などにより脱着して褪色してゆきます。そのため、染料ばかりでなく繊維にも種々の改良がなされ、堅牢で色彩豊かに染色した繊維や衣服が供給されるようになり、モードの世界はますます華やかに発展してきました。

染め模様は染料と繊維の出会いの違いから

色鮮やかに染め上げた繊維や布がパリやミラノやニューヨークや東京の華やかなファッションの世界で持て囃されるようになりますと、繊維や布に色だけでなく種々の模様を施すことも求められてきます。そのため、布に模様を作る種々の工夫がなされてきました。図 2-5 (B) のように、2 色以上の色に染め分けた縦糸や横糸の位置をそろえれば、布に織り上げたときに模様が出来上がります。規則的な幾何学模様の絣模様や縞模様はこの工程で作られています。複雑な模様を布織り上げることは容易ではありません。また、布の上で 2 色以上の色に染め分けをすれば複雑な模様も可能になりますから、多くの複雑な模様には布上の染め分けの工程が用いられています。

染料の溶液の中に繊維や布を浸して繊維と染料が出会って接触したときに、前節で述べたように、両者の間に種々の相互作用が働いて繊維上に染料が固定します。このとき染料の溶液が繊維に出会わなければ繊維上に染料が固定することもありませんから、一部分だけ溶液を出会わせることにより繊維や布が染色した部分と染色されない部分に染め分けられます。特殊な染色の場合には種々の有機溶媒も用いられることがありますが、一般的には人間に関わりが大きく、身近に使える水が染料を溶かす溶媒として広く用いられています。

濡れた手拭を絞ると水が絞り出されて、手拭の中の水が失われてゆきます。逆に、乾いた手拭を強く絞ったままで水に浸しても表面が濡れるのみで、内部に水はあまりしみ込みません。束ねた糸を纏めて他の紐で強く縛ってから、染料の溶液に浸しますと、縛った部分には染料の溶液がしみ込みませんが、縛っていない部分では染料と繊維が接触して繊維上に染料が固定します。染め上がった後に、縛っていた紐を解きますと、縛ってあった部分は染色されずに残ってしまいます。このようにして染め分けた糸を縦糸と横糸に使って布を織りますと布の上に図 7-13 (A) のような絣の模様が現れてきます。

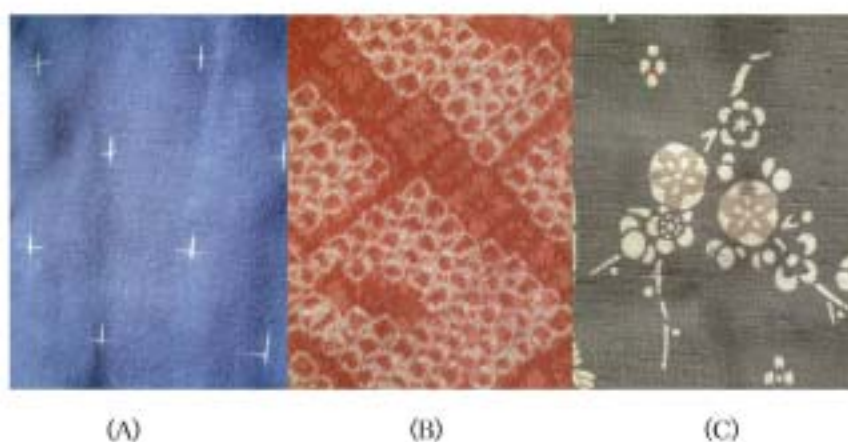


図7-13 絣染め、絞染め、型染めの例

布を束に纏めて縛り、同じように染め上げれば縛ってあったところ以外が染色して縞模様になります。また、布を摘み上げて縛りますと染め上がった後には、同心円状に染め

残しの部分ができますが、「絞り染」あるいは「括り染」と呼ばれて和服の布地にしばしば用いられている染め方です。図 7-13 (B) は絹を絞り染したのですが、画面の中だけでも 100 以上絞った模様があり非常に手間のかかる染色方法です。

飽和炭化水素を主成分とする蠟は水に対する親和力が全くありませんから、蠟で被われた物は水滴を弾いてしまい濡れることはありません。この性質を利用して、布地に蠟で模様は描き、そのまま染料の溶液に浸します。蠟は通常 100℃以下で融けて液化しますから、湯に漬けますと比重の軽い蠟が布地から離れて浮き上がり、蠟で被われていた部分が染め残されたままに染色されます。この染め方は「ろうけつ染」と呼ばれて自由に模様を書くことができるために手芸などでしばしば用いられています。このようなろうけつ染めの手法は水と混ざり難く染色の後に容易に布から取り去ることの出来る物質であれば、蠟でなくても種々の物質を用いて応用できます。

でんぷんは水と比較的親和性の高い物質ですが、濃度が高い場合には分子量が大きいためあまり水に溶けずに糊状に固まります。でんぷん糊が粘性の高いコロイド溶液ですから、布に塗っても布の上をほとんど移動することがありません。しかも、大量の水には次第に溶けてでんぷん溶液になりますから、布に付いたでんぷんは洗い落とすことができます。紅藻類の海草から煮出して抽出したでんぷんは「ふのり」と呼ばれて、ろうけつ染めの手法を応用するときに最適と思われる性質を持ったでんぷんで、古くから染色に利用されてきました。晒し木綿にふのりで目やえらや鱗や尻尾の輪郭を描き、ふのりで仕切られた隙間に赤や青や黒の染料の溶液を塗ります。ふのりを洗い落とせば、ふのりで形作られた輪郭が染め残って鯉幟の出来上がりです。白波や鯛の描かれた大漁旗もこの方法で染め上げてあります。

丈夫で分厚い渋紙に穴を開けて模様を作った型紙を布に重ねて、粘性の高いふのりのコロイド溶液を上から塗りますと、布の上に型紙の模様がふのりで転写されます。このとき、水との親和性が小さいタンニンを含ませた渋紙は水滴を弾いてしまい濡れ難い性質を持っていますから、紙でありながら何回でも繰り返し使うことができます。このふのりの模様を付けたままで布を染料の溶液に浸して染め上げれば、型紙の穴の部分が染め残った模様に染め上げられます。この染色方法を型染めと呼び、梅の模様を染め残した江戸小紋の布を図 7-13 (C) に示しておきます。

ふのりがでんぷんの水溶液ですから、この中に染料を溶かせば染料を含んだふのりを作ることができます。この染料を含んだふのりで布に模様を描けば、ふのりの中の染料と繊維が接触しますから、ふのりの付いていた部分を染め上げることができます。さらに、染料を溶かしたふのりで模様を描き、別の色の染料を溶かした溶液に浸せば、1 つの模様を 2 色に染め分けることもできます。この手法が複雑に組み合わせられ、繊細な模様を刻み込んだ型紙が用いられて、艶やかな京都の友禅染や沖縄の紅型染に完成されてきました。

捺染（なせん）と呼ばれる染色方法は、染料を含む種々の色のふのりで、絵の具で絵

を描くように布の上に模様を書いて繊維と染料を接触させて染め上げるものです。ふのりとふのりの混ざり合うことはありませんから、図柄や模様を布上に忠実に再現でき、堅牢な染着が可能になります。染料を溶かす粘性の高い物質であればふのりでなくても応用でき、水を溶媒にする必然性もなくなります。原理的には紙に印刷する場合と同じですから、新聞やグラビヤを印刷するように非常に複雑な図柄や模様でも機械的に捺染できます。

染料の溶液の中に繊維や布を浸して繊維と染料が出会って接触したときに、両者の間に種々の相互作用が働いて繊維上に染料が固定します。このとき染料の溶液が繊維に出会わなければ繊維上に染料が固定することはありませんから、一部分だけ溶液を出会わせることにより繊維や布が染色した部分と染色されない部分に染め分けられます。この染め分けをするために種々の工夫がなされて、繊細な模様を作ることが出来るようになりました。結果としてパリやミラノやニューヨークや東京のファッションの世界を華やかな色と模様で飾ることができるようになりました。