(平成5年11月18日受理)

草木染めに対するゼオライト処理の効果

鹿児島大学理学部

早川 勝光

鹿児島県大島紬技術指導センター

操 利一・赤塚 嘉寛

Effect of Zeolite Treatment on Dyeing by Extracts form Plant

Katumitu Hayakawa^{*1}, Toshikazu Misao^{*2}, and Yoshihiro Akatsuka^{*2}^{*1} Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan^{*2} Kagoshima Prefectural Research Institute of Ohshima Pongee Fabric, Naze, Kagoshima, 894 Japan

Abstract: A traditional dyeing method by plant extracts including treatment with mud adds some excellent properties but poor coloring of textile fabrics. The zeolite was, therefore, tested as a substitute of mud to get natural coloring. The silk yarn dyed in a hot bath of plant extracts was gently crumpled up in zeolite suspension and the effect of the zeolite treatment on weight increment, rubbing fastness, color properties such as L^* , a^* , b^* and color fastness to light was compared with a traditional dyeing by the plant extracts. The plants used were "Sumomo" fruits (*Prunus salicina* Lindley) and tree trunks of "Mokkoku" (*Ternstroemia gymnanthera* (Wright et Arn.) Beddome), "Yamamomo" (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.), "Iju" (*Schima wallichii* (DC.) Korthals), "Itajii" (*Castanopsis sieboldii* Subsp. *lutchuensis* (Koidz.) H. Ohba), and "Sharinbai" (*Rhaphiolepis indica* (L.) Lindl. ex Ker var. *umbellata* (Thunb. ex Murry) Ohashi). A silane coupling agent was necessary for the tight adsorption of zeolite to silk fiber and 3-aminopropyltriethoxysilane was the most effective. The best results of the fastness of dyeing were obtained by the following process of dyeing: dyeing of silk in a hot bath of extracts followed by mordanting with various metal salts and zeolite treatment with a silane coupling agent, and the second dyeing followed by mordanting and finishing with a silicone fiber treatment agent such as softener. About 10% of weight increment was obtained by the zeolite treatment, which was larger than regular traditional dyeing (2%) without mud treatment, but less than that with mud treatment (35% by repeated mud treatment in "Doro Ohshima tsumugi"). The rubbing fastness was improved by using the fiber finishing agent containing silicone compounds. A slightly deep color was obtained by the zeolite treatment. The rubbing fastness and the color fastness to light were in a similar grade to a regular traditional dyeing by plant extracts.

(Received November 18, 1993).

1. 緒 言

植物からの抽出液を染料溶液とする染色は古くから行われているが、各種の優れた合成染料が利用できる現在でも人々の自然回帰の嗜好を反映して、各地の伝統産業として固有の染色法が受け継がれている。その中には、発色に金属塩を使用しないで、その土地の自然泥を使用しているものもある〔1〕。鹿児島県の特産品である奄美大島紬はその一つで、シャリンバイ抽出液とCa塩で反復染色してある程度の発色を実現した後、田泥で処理して深みのある黒あるいは濃褐色に発色させている。泥染め絹糸を電子顕微鏡で観察すると、なめらかな絹繊維表

面は、使用されたシャリンバイ抽出液からのタンニン系化合物と田泥処理による金属イオン複合体や粘土鉱物などに覆われているのがわかる〔2〕。この事実が、原料絹糸に対して35%にもおよぶ大きな重量増を生み、泥大島紬独特の深みのある渋い色調や風合い、着心地を作り出している〔3〕。

泥染めは、田泥の中に共存する鉄(Ⅱ)をはじめとする多種類の金属イオンの媒染効果によってタンニン系化合物を発色させるものである〔1〕。しかしながら、金属イオンごとに光の吸収帯が異なっているので、その色合いは混合色にならざるを得ない。したがって、再現性のあるムラのない染色を実現するためには黒または濃色に

染めざるを得ないので、天然染料そのままの発色を実現することは不可能であった。

本研究では、田泥に代わって媒染効果のない白色のゼオライトを使用して繊維表面を泥染め風にゼオライト粒子で被覆して、高い重量増率による泥染めの風合いと色彩が豊かな染色が可能かどうかを検討した。その結果、シランカップリング剤を使用することによって、10%程度の重量増率が得られ、媒染剤を選ぶことによって植物染料の発色をコントロールできることが分かった。

2. 実験

2.1 試料

染色用絹糸には、奄美大島紬用練絹糸（108デニール、100 T/m）を使用した。草木染料の抽出には、奄美大島原産のすもも（*Prunus salicina* Lindley）の果実、奄美大島の山林より切り出してきたもっこく（*Temstroemia gymnanthera* (Wright et Arn.) Beddome）、やまもも（*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.）、いじゅ（*Schima wallichii* (DC.) Korthals）、いたじい（おきわなじい、*Castanopsis sieboldii* Subsp. *lutchuensis* (Koidz.) H. Ohba）およびしゃりんばい（*Raphiolepis indica* (L.) Lindl. ex Ker var. *umbellata* (Thunb. ex Murry) Ohashi)の樹幹を使用した。媒染剤として酢酸銅（Ⅱ）、酢酸アルミニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムみょうばん）、硫酸鉄（Ⅱ）アンモニウム（モール塩）、塩化錫（Ⅱ）を使用した。これらは、すべて特級試薬（和光純薬）であった。

ゼオライトは、南九州に広く分布するシラスを原料として水熱合成したシラスゼオライト-P型（サンケイ化学より供与）を使用した〔4〕。シランカップリング剤には、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学KBE903、信越化学より供与）など数種の試薬（信越化学KBE402、KBM403、KBM602、KBM603、KBM803）を比較検討した（図1）。アニオン性の染料の固着作用を試験するため、カチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（HTAB）を使用した。仕上げ処理にはシリコン系繊維処理剤、ソフミンMR-60（三木染料、シリコン系高分子化合物を主成分とする乳濁液）、ライトシリコンM-807S（共栄社油脂化学、ポリジメチルシロキサンと多価アルコール高級脂肪酸エステルを主成分とするペースト）を使用した。

2.2 染色用抽出液の調製

果実（すもも）の抽出：冷凍保存したすももの果実1 kgを水1 Lに浸漬して徐々に昇温した。80～90℃で約1時間果実が砕けない程度に加熱して着色成分を抽出した。抽出液をろ別して、水で3 Lに希釈して塩酸-酢酸

Fig. 1 Molecular structure of silane coupling agents.

KBE 402: 3-glycidyloxypropylmethyldiethoxysilane, KBM 403: 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, KBM 602: *N*-2-(aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, KBM 603: *N*-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, KBM 803: 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, KBE 903: 3-aminopropyltriethoxysilane.

混合系でpHを2.5～3.5に調整して染色液とした。

樹幹の抽出：もっこく、やまもも、いじゅ、いたじい、しゃりんばいの木片チップ（10 kg）に水を加えて浸漬し、15 gの炭酸ナトリウムを加えて加熱した。蒸散する水を補給しながら8時間木片チップを加熱し、色素成分を抽出した。放冷後、抽出液を水で50倍に希釈して染色液として使用した。

2.3 染色法

染色：すもも抽出液による染色の場合には、絹糸重量に対して50倍量（以下、浴比50：1と略す）の冷染色液に水洗した絹糸を数分間浸漬して絹糸を十分に染色液でぬらした。加熱して100℃で60分間染色した。放冷後、固くしばって脱水した後、各種金属塩溶液で媒染した。

樹幹抽出液による染色の場合には、絹糸を水洗した後、浴比50：1の染色液に浸漬して加熱し、約2分間煮沸した後、1時間放冷した。この間、染色ムラが生じないようにしばしば絹糸を染浴中でかきまぜた。そして脱水した後、媒染した。

媒染：媒染剤として酢酸銅（Ⅱ）、酢酸アルミニウム、硫酸アンモニウムアルミニウム、硫酸鉄（Ⅱ）アンモニウム、塩化錫（Ⅱ）を使用した。すもも抽出液による染色の場合には10%owfの媒染剤を、樹幹抽出液による染色の場合には5%owfの媒染剤を溶解した水溶液（浴比50：1）に染色した絹糸を30分間浸漬し、媒染処理した後乾燥した。

界面活性剤処理：媒染した絹糸を0.1%HTABカチオ

ン界面活性剤水溶液（浴比50：1）に10分間浸漬した後脱水した。

ゼオライト処理：0.5または1%のシランカップリング剤と1%ゼオライトを含む懸濁液（浴比10：1）に絹糸を浸漬して、2分間手による加圧とかきまぜを繰り返した。懸濁液を変えてさらに2回処理し、脱水して乾燥した。

洗浄：ゼオライト処理した絹糸を0.1%非イオン性界面活性剤（アゾリン）溶液（浴比10：1）に30分間浸漬した後、十分に水洗した。

仕上げ処理：濃度1%のシリコン系乳濁液（浴比10：1）に、ゼオライト処理染色した絹糸を浸漬して2分間処理した後、脱水、乾燥した。

2.4 試験

2.3の各処理による繊維の重量増加を測定して、絹糸に対する重量増率の値から染色量を評価した。重量変化は風乾後秤量した。摩擦試験機Ⅰ型（乾燥法）によって、摩擦に対する染色堅ろう度試験（JIS L0849-1971）を行って、汚染用グレースケールを用いて等級判定した。カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験（JIS L0842-1988）を行った。第二露光法でサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター WEL-SUM-TC

Fig. 2 Dependence of zeolite adsorption on silane coupling agent.

（スガ試験機）を使用して照射し、ブルースケールと比較して等級を決定した。染色絹糸の染色性を比較するため反射率を測定した。マクベス・カラーアイ MS-2020によって反射スペクトルを測定し、表面色の変化をCIE L*a*b*表色系を用いて評価した。ここでL*は明度指数を、a*、b*はクロマチックネス指数である。

3. 結果と考察

3.1 シランカップリング剤によるゼオライトの吸着

絹糸へのゼオライトの吸着に対する各種のシランカップリング剤の効果を比較検討した。シランカップリング剤は分子内に無機質と反応する官能基（メトキシ基、エトキシ基など）と有機質と反応する官能基（エポキシ基、アミノ基、メルカプト基など）とを有する有機硅素化合物であって、有機無機複合体をブレンドするのに使用されている〔5〕。本研究では、図1に示したシランカップリング剤を用いて、絹繊維とゼオライトとのカップリング剤効果を検討した。濃度1.0%のシランカップリング剤と1.0%のゼオライトを含むサスペンションに絹糸を浸漬し、手による加圧とかきまぜを繰り返した後、洗浄、乾燥してその重量増加を調べた。その結果を図2に示した。シランカップリング剤を使用しない場合、重量増率は小さい（0.4%）が、シランカップリング剤を使用すると重量増率は大きくなっている。エポキシ基やジアルコキシシラン基を有するカップリング剤（KBE 402, KBM 403, KBM 602）による重量増率は小さい。トリアルコキシシラン基を有する場合は4%以上の重量増加が得られるが、KBE 903が最も効果的である。KBE 903は、ナイロン樹脂とのカップリング剤として開発されたもので〔6〕、有機質に対する官能基として末端にアミノ基を有している（図1）。このためにアミド結合を有する蛋白質繊維である絹糸に対する親和性が大きくなるものと思われる。アルキル鎖の間にアミノ基が存在すると、絹糸に対する親和性が減少している。粒径10～1 μm

Fig. 3 SEM photographs of silk surface. Treatment: (a) Z, (b) DMZ, (c) DMZF, (d) DM. The symbols for treatment are described in Table 1.

Fig. 4 Dependence of weight increase on the dyeing method. The symbols for dyeing method are described in Table 1.

のゼオライトを使用しているために、走査電子顕微鏡写真 (図3 a) を見ると、ゼオライトが絹繊維表面に付着している様子が分かる。

3.2 果実 (すもも) 抽出液による染色

果実に含まれる色素は安定なものではなく、一般にその抽出液で染色した場合耐光堅ろう性に劣るといわれている。染色操作にゼオライト処理を加えることによる重量増効果と摩擦および光に対する染色堅ろう性に対する影響も調べた。

図4に染色処理法による重量増加の変化を示した。いずれの媒染剤を用いても、染色・媒染だけ (DM) では2%前後の重量増加しか得られないが、ゼオライト処理を加えると、7~11%の重量増加が得られた (DMZ)。図3 b を見ると、この重量増加は、ゼオライト微粒子が絹繊維表面に付着するためであることが分かる〔2〕。この微粒子の付着によって、絹独特の光沢が抑制され、泥処理を施す伝統的な染色法の風合いに類似した効果が現れる。ソフミンによる仕上げ処理を施すと1~1.5%の重量減少が引き起こされる (DMZF)。これは、絹繊維表面に付着していたゼオライト微粒子が一部はく離するためと考えられる。

草木染めでは1回の染色処理では十分な発色が得られないので、一般に染色処理を繰り返す。図3は、2回染色処理を繰り返した場合 (DMDMF, DMZDMF) の重量増加も示す。ゼオライト処理しない場合、植物の染料成分と媒染剤との複合体が繊維に吸着するため、染色処理を繰り返すことによって重量が増加している (DM, DMDMF を比較)。ゼオライト処理したものでは、染色操作を繰り返すことによって吸着ゼオライトがはく離するため、重量増加率が小さくなるが、酢酸銅を媒染剤とした場合は、11%もの重量増加率を示した。Cu (II)

Table 1 Rubbing Fastness and Color Fastness to Light of Dyeing by Extracts from "Sumomo" Fruits

Mordant	Method *	Rubbing Fastness (Grade)	Color Fastness to Light (Grade)
None	DMF	4 - 5	—
	DZDF	4 - 5	—
Copper (II) acetate	DMF	4 - 5	3
	DMDMF	4 - 5	—
	DMZ	4	—
	DMSZ	4	3
	DMZF	4 - 5	3
	DMZDMF	3 - 4	—
Iron (II) ammonium sulfate	DMF	4 - 5	3
	DMDMF	4 - 5	—
	DMZ	4	—
	DMSZ	4 - 5	3
	DMZF	4 - 5	3
	DMZDMF	4 - 5	—
Aluminium ammonium sulfate	DMF	4 - 5	2
	DMDMF	4	—
	DMZ	4	—
	DMSZ	4	1 - 2
	DMZF	4 - 5	1 - 2
Tin (II) chloride	DMZDMF	4	—
	DMF	4 - 5	2
	DMZ	4 - 5	—
	DMSZ	4	2
	DMZF	4 - 5	1 - 2

* DMF: dyeing (D), mordanting (M) and finishing (F), DMDMF: repeated dyeing and mordanting, and finishing (F) by "Sofmin", DMZ: dyeing, mordanting and zeolite treatment (Z), DMSZ: dyeing, mordanting, surfactant treatment (S) in HTAB solution, and finishing, DMZF: DMZ and finishing, DMZDMF: repeated dyeing and mordanting, zeolite treatment and finishing.

イオンでは、繊維表面での複合体形成による重量増加が、ゼオライトのはく離による重量減少よりも大きくなることを示している。

摩擦および光に対する染色堅ろう性を表1に示した。ゼオライト処理を施さない場合 (DM, DMF) は、4 - 5級の摩擦に対する染色堅ろう性が得られているが、ゼオライト処理を加えると4級へと堅ろう性が低下している (DMZ)。これは、ゼオライトの絹繊維への吸着状態が不十分で、はく離することによると考えられる。一般

に、シランカップリング剤の作用機構は、有機、無機それぞれの材料に対する化学結合によるものとされている〔6〕。無機系材料に対する作用機構は、アルコキシ基の加水分解によって生成するシラノール基と材料表面の水酸基との間の脱水縮合反応による共有結合によると考えられていて〔7〕、材料によっては、赤外スペクトルやNMR スペクトルによる証拠も得られている〔8-10〕。有機材料に対する作用機構は、化学結合によるという直接の証拠はなく、有機ポリマーとのぬれや相溶性の改善によるとの説もあり、これは個々の材料の性質に依存する〔11〕。希薄水溶液中でアミノ基と絹繊維の官能基との化学反応は考え難く、はく離しやすいことなどから、シランカップリング剤の作用は相溶性の改善など分子間力によるものとするのが妥当である。いずれの結合モデルによるにしても、ゼオライトの粗い粒子と滑らかな絹繊維表面との接触は、図3 a に示すとおり、不十分であるために結合力は弱くはく離しやすいものと考えられる。

ゼオライト処理した染色絹糸の表面は図3 b に示すような状態であるので、製織時に糸のすべりに問題が生じた。そこで、シリコン系繊維処理剤であるソフミンによる仕上げ処理を行うと、その平滑作用によって、製織時の糸のすべりが大きく改善されることが分かった。また、ソフミンで仕上げ処理することによって摩擦に対する堅ろう性の低下を改善できた(表1, DMZ と DMZF を比較)。これは、ソフミンによる仕上げ処理によって、図3 c に示すように、ゼオライト粒子と絹繊維とのぬれを改善し、滑らかな絹繊維表面を形成するためである。

耐光試験結果は、ゼオライト処理の有無に関わらず2～3級である(表1)。すもも果実による草木染めが耐光性に劣ることは広く知られていたことであるが、ゼオライト処理による改善は見られなかった。

摩擦に対する染色堅ろう度がゼオライト処理により低下した。それは、pH 3 程度の酸性浴で染色した絹糸を、ゼオライト処理の過程でアルカリ性の処理浴で処理することによって、染料の酸解離が進行して水溶性となるためと考えられる。このような湿潤堅ろう性を改善するために染料固着剤としてカチオン性の樹脂や縮合化合物、界面活性剤などが使用されている。これは、アニオン性の染料成分とカチオン性化合物との不溶性コンプレックスを形成させることによって湿潤堅ろう性を改善するものである。アルカリ性のゼオライト処理浴で処理する前に、この固着剤処理によって染料を固着させることによって摩擦に対する染色堅ろう性の改善を検討した。高分子系の固着剤の場合、染色絹糸の柔らかみを損なうことが多いので、カチオン界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(HTAB)で処理してそ

Fig. 5 Dependence of luminosity L^* (A) and chromatic index a^* and b^* (B) on mordant and the dyeing method. Cu(II): copper(II) acetate, Fe(II): iron(II) ammonium sulfate, Sn(II): tin(II) chloride, Al(III): aluminium ammonium sulfate. The symbols for dyeing method are described in Table 1.

の効果を比較した(表1のDMSZ)。いずれの媒染剤を用いても、HTABによる界面活性剤処理によって摩擦や光に対する染色堅ろう性が改善されることはなかった。

ゼオライト処理による色彩の変化を、 L^* a^* b^* 表色系の数値変化によって検討した。図5 A に示すとおり、ゼオライト処理すると L^* が小さくなっていて、濃色に染まるのを反映している。そのために a^* 、 b^* により色度の変化を知ることができるが、ゼオライト処理により、すべての場合に b^* が正の方向にシフトしていて黄色系が強くなっている(図5 Bの $a \rightarrow b$ または $a \rightarrow c$)。これらの色度の変化は、吸着したゼオライト微粒子による光の散乱の影響とアミノ基を有するシランカップリング剤の金属イオンとの錯体の形成が関係しているものと考えられるが、それぞれの反射スペクトルへの影響を明らかにするには、さらに基礎研究を行う必要がある。

3.3 樹幹抽出液による染色

樹幹抽出液による草木染めは、一般に日光に対する染

色堅ろう性に優れると評価されている。そこで、樹幹抽出液による草木染めに対するゼオライト処理の効果を調べた。使用した樹種は、もっこく、やまもも、いじゅ、いたじい、しゃりんばいである。この場合、ゼオライト処理する前に、HTABによる界面活性剤処理を全ての場合に行った。また、仕上げ処理には、シリコン系処理剤であるライトシリコンM-90Fを使用した。

アルミニウム媒染と銅(Ⅱ)媒染した場合の重量増加を図6に示す。ゼオライト処理を行わない場合、染色度が小さく淡い色にしか染まらなかったため、染色と媒染の操作を2回繰り返した(DMDM)。また、染色と媒染操作をゼオライト処理の前後に繰り返した場合の結果も示す(DMSZDMF)。

アルミニウム(Ⅲ)媒染(図6A)では、ゼオライト処理しない場合(DMDM)の重量変化は3~5%であるが、ゼオライト処理することによって9~12%の重量増加率を得た(DMSZF, DMSZDMF)。銅(Ⅱ)媒染の場合(図6B)をみると、しゃりんばいではゼオライト処理を加えなくても、9.4%にも及ぶ重量増率が得られている。銅(Ⅱ)媒染では、ゼオライト処理を加えない場合の重量増率はアルミニウム媒染よりも大きい。このことは抽出液中には銅(Ⅱ)イオンと不溶性のコンプレックスを形成しやすい成分が存在することを示している。ゼオライト処理を加えると(DMSZF, DMSZDMF)、重量増率は10~14%と大きくなる。アルミニウム媒染では、ゼオライト処理後の2度目の染色・媒染処理によってわずかの重量減少が見られるが、銅(Ⅱ)媒染では増加するものが多い(図6)。これは銅(Ⅱ)イオンとの不溶性コンプレックスの形成が、ゼオライトのはく離よりも大きいためと考えられる。いずれの場合もゼオライト処理により大きな重量増率が得られ、伝統的な泥大島紬の風合いの実現に好ましい効果を与えることを示している。

表2に摩擦と光に対する染色堅ろう性を示した。アルミニウム媒染の場合、摩擦に対する染色堅ろう性の低下は見られない(第3欄。DMDMとDMSZを比較)。銅(Ⅱ)媒染の場合には、ゼオライト処理することによってかなり改善される(第5欄。DMDMとDMSZを比較)。しかし、さらに染色と媒染を繰り返すと、摩擦に対する堅ろう度の低下が起こる(DMSZDM)。これは、植物抽出液による染色と媒染を繰り返す草木染めは、絹繊維の非結晶部分への染料成分の浸透固着に基づくものではなく、繊維表面への染料成分と金属イオンとの不溶性コンプレックスの沈着によるためと考えられる(図3d)。したがって、合成染料による染色に較べて重量増率が大きくなる。

ポリジメチルシロキサンと多価アルコール高級脂肪酸

Fig. 6 Dependence of weight increase on tree extracts and the dyeing method. A: mordanting by aluminium ammonium sulfate and B: mordanting by copper(Ⅱ) acetate. The symbols for dyeing method are described in Table 1. The tree names are described in Table 2.

エステルを主成分とするライトシリコンM-90Fによる仕上げ処理を行うと、アルミニウム媒染では、摩擦に対する染色堅ろう性は、明らかに改善されている(表2の第4欄を第3欄と比較)。銅(Ⅱ)媒染の場合にも、やまももを例外とするが、その他ではライトシリコン処理によって摩擦に対する染色堅ろう性が改善される(第6欄を第5欄と比較)。これも染料を吸着したゼオライトのはく離が抑制されることによる(図3c参照)。

耐光性については、ゼオライト処理により1級程度低下している。アルミニウム媒染ではその等級は1から3級でいずれの染色法でも耐光性は小さい。ライトシリコンによる仕上げ処理によって耐光性が改善されることはない。

ゼオライト処理による明度指数 L^* の変化を図7に示した。DMDMはゼオライト処理しない場合、DMSZFとDMSZDMFはゼオライト処理を行った場合である。DMDMとDMSZDMFでは2回染色・媒染を行っている。 L^* は染色回数に依存すると考えられる。すなわち、1回の染色では L^* が大きく(DMSZ)、2回染色すると濃

Table 2 Fastness for Traditional Dyeing by Extracts from Tree Trunks(Mordant: Aluminium Acetate)

Tree ^{a)}	Method ^{b)}	Rubbing Fastness				Color Fastness to Light			
		(grade)				(grade)			
		Aluminium Acetate		Copper (II) acetate		Aluminium Acetate		Copper (II) acetate	
		Before Finishing	After Finishing	Before Finishing	After Finishing	Before Finishing	After Finishing	Before Finishing	After Finishing
"Mokkoku"	DMDM	3	—	2	—	3	—	4	—
	DMSZ (F)	3	4	4	4	2	2	3	3
	DMSZDM (F)	3-4	4	2-3	3-4	2	3	3-4	3-4
"Yamamomo"	DMDM	3	—	2	—	2-3	—	4	—
	DMSZ (F)	3	4-5	4	3-4	3	3-4	3-4	4
	DMSZDM (F)	4	4-5	3	4-5	3-4	3-4	4	4
"Iju"	DMDM	3	—	2	—	2-3	—	4	—
	DMSZ (F)	4	4-5	3	3	1-2	2	3-4	4
	DMSZDM (F)	3	4	2	2	1-2	1-2	3-4	3-4
"Itajii"	DMDM	3	—	2	—	3	—	4-5	—
	DMSZ (F)	4	4-5	4	4-5	2	2-3	3-4	4-5
	DMSZDM (F)	3	4-5	2-3	4	3	3	4	3-4
"Sarinbai"	DMDM	3	—	2	—	2-3	—	4	—
	DMSZ (F)	3	4	3	3-4	1-2	1-2	3-4	3-4
	DMSZDM (F)	3	3-4	2	4-5	2	1-2	3-4	3-4

^{a)}"Mokkoku": *Temstroemia gymnanthera* (Wright et Arn.) Beddome, "Yamamomo": *Myrica rubra* Sieb. et Zucc., "Iju": *Schima wallichii* (DC.) Korthals, "Itajii": *Castanopsis sieboldii* Subsp. *lutchuensis* (Koidz.) H. Ohba, and "Sarinbai": *Rhaphiolepis indica* (L.) Lindl. ex Ker var. *umbellata* (Thunb ex Murry) Ohashi

^{b)}Symbols are described in Fig. 3. The finishing was carried out in the 1% emulsion of "Light Silicone M-90F".

Fig. 7 Dependence of luminosity L^* on tree extracts and dyeing method. A: mordanting by aluminium ammonium sulfate and B: mordanting by copper (II) acetate. The symbols for dyeing method are described in Table 1.

色に染まるため明度が小さくなっている (DMSZDMF)。2回染色した場合で較べると (DMDMとDMSZDMF), アルミニウム媒染では, ゼオライト処理により L^* は小さくなっている。銅 (II) 媒染では, L^* はほとんど変化しない (もっこく, いたじい) か, 小さな減少が見られる。これはもともと L^* の小さな銅 (II) 媒染では, ゼオライト処理の効果が小さくなるためである。

図8には色度の変化を示した。aはゼオライト処理しない場合, bとcはゼオライト処理を行った場合である。aとcでは2回染色・媒染を行っている。a*, b*は, aからbへとかなり変化するが, ゼオライト処理後もう1回染色・媒染を行うと (c), aに近づく。いたじいによる銅 (II) 媒染では, b*の大きな低下が見られるが, 他の場合, aとcの比較では著しい色度の変化はなく, 目視できるような色彩の変化を観察することはなかった。

最後に, 各処理毎の重量増加率の変化を図9に示した。いずれの場合もゼオライト処理によって大きな重量増が起こり, その後の処理によってゼオライトのはく離により重量減が生じることを示している。この事実は, シラ

Fig. 8 Dependence of chromatic index a^* and b^* on tree extracts and dyeing method. A: mordanting by aluminium ammonium sulfate and B: mordanting by copper (II) acetate, a: DMDM, b: DMSZF, c: DMSZDMF.

Fig. 9 Dependence of weight increase after each step on tree extracts. A: mordanting by aluminium ammonium sulfate and B: mordanting by copper (II) acetate. DMS: after DMS, +Z: after DMSZ, +DM: after DMSZDM, and +F: after DMSDMF where the symbols are described in Table 1.

ンカップリング剤の作用機構は、有機、無機それぞれの材料に対する化学結合によるものとされているが、前述のように、ゼオライトの粗い粒子と滑らかな絹繊維表面

との接触が不十分であるために、結合力は弱く、はく離しやすいことを示す (図 3 a)。すなわち、シランカップリング剤を使用することによってゼオライトは絹糸に吸着するが、その吸着力は大きなものでなく、比較的にはく離しやすいということを示している。

4. 結 言

草木染めに対するゼオライト処理の影響を調べた結果、次のことが明らかになった。ゼオライト処理によって 10% 程度の重量増加が得られ、草木染めのみに較べて泥大島紬の風合いを演出するのに好ましい結果を与えた。また、ゼオライト処理を併用すると、1 回当たりの染色処理による染料成分の吸着が大きくなって濃色に染まることが分かった。しかしながら、アルミニウム媒染では、摩擦や日光に対する染色堅ろう性を改善することはできなかった。銅 (II) 媒染では多くの樹種による草木染めに対して摩擦に対する堅ろう性がかなり改善されることが分かった (2 級から 4 級に改善)。果実 (すもも) による草木染めに対するゼオライト処理の効果は、重量増に効果がみられたが、摩擦や日光に対する堅ろう性は標準法とほとんど変らなかった。

付記：本研究の一部は、第34回染色化学討論会、1992 年 7 月 (大阪) で発表した。

文 献

1. 皆川 基, 「絹の科学」, 関西衣生活研究会, p.158 (1981).
2. 早川勝光, 赤塚嘉寛, 鹿児島大学理学部紀要 (数学・物理学・化学編), 24, 93 (1991).
3. 石橋 博, 大人形安樹子, 村田博司, 白久秀信, 西元研了, 赤塚嘉寛, 鹿児島県立短期大学紀要, 自然科学篇, 41, 71 (1990).
4. サンケイ化学技術資料「シラスゼオライト」.
5. 伊藤邦夫編, 「シリコンハンドブック」, 日刊工業新聞社, p.55 (1990).
6. 信越化学工業カタログ, 「シランカップリング剤」.
7. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 565 (1978).
8. L. M. Johnson and T. J. Pinnavaia, *Langmuir*, 7, 2636 (1991).
9. N. Nishiyama, K. Horie, and T. Asakura, *J. Colloid Interface Sci.*, 129, 113 (1989).
10. N. Nishiyama, N. R. Shick, and H. Ishida, *J. Colloid Interface Sci.*, 143, 146 (1991).
11. 吉岡 博「シリコンハンドブック」(伊藤邦雄編), 日刊工業新聞社, p.63 (1990).