

氏名	よこやま はやみ 横山 早美
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第523号
学位授与の日付	平成21年3月25日
学位授与の要件	学位規則第3条第3項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	天然色素による染色のシステム化に関する基礎的研究
審査委員	(主査)教授 浦川 宏 教授 川瀬徳三 教授 佐藤哲也

### 論文内容の要旨

近年の環境と安全に対する意識の深化に伴って、大手の繊維企業においても商品の付加価値を高める方法として天然色素を用いた染色に強い関心を示している。しかしながら、古来の染色方法は染料植物からの色素の抽出が煩雑である上に色素の利用効率が悪いこともあって高コストとなり、その上セルロース系繊維に対して濃色が得難いなどの問題点もある為、一定以上には普及が困難であった。

本研究はこれらの背景を打破して天然色素による染色を合成染料と同様なシステムで行い得る為の基礎を確立することを目的として、適用繊維の拡大 特に天然色素による染色の普及には不可欠なセルロース系繊維の実用染色並びに染色方法の簡便化の途を拓く為に以下のような試みを行って成果を得たものである。

まず、セルロース系の繊維への適用を容易にする為の方法を検討した結果、カチオン性高分子 M11 を用いて木綿または麻類を簡単に前処理すれば濃染固着の効果が得られることを明らかにした。具体的には、木綿布とセロハンフィルムを M11 によって前処理し、セルロース繊維には殆ど親和力を有しない簡単な酸性染料 C.I. Acid Orange 7 による染色を試みた結果、前処理濃度に依りて 2 ~ 7 倍の吸着量が得られ、固着割合も大幅に改善されることを見出した。

次に、相対的親和力 RA を洗濯後の色濃度、固着率及び濃染倍率の積と新しく定義し、RA と前処理濃度の関係 (RA パターン) を示すことで、種々の染料間の濃染固着効果が判定できることを示した。そこで、多くの天然色素の RA パターンを求め、整理することで、次のような結果を得た。

天然色素の化学構造は極めて多岐にわたっており、いずれも合成染料とは異なって繊維への染着を目的として成り立っているものではないが、それらの中でも幾つかの種類については古くからの経験によって染料としての適用性が認められている。そこで、これらの中から典型的なフラボノール色素を有する染料植物で、含まれている配糖体とアグリコンの構造が明確な槐と楊梅を用いて、同様の前処理木綿布を染色し濃染固着効果を検討した。

一般に天然色素は染料植物の細胞内で配糖体として含まれているので、煮出し液は初め主として配糖体のみで占められているが、前処理濃度が高くなるに従って得られた染着結果の中ではア

グリコンの占める割合が増加し行くことを見出した。このことは前処理濃度が高くなると繊維の非晶領域への吸着が分子サイズの小さいアグリコンの方に有利となることから、煮出し液中に含まれている酵素の作用によって配糖体からアグリコンへの加水分解が促進されるのであろうと考えられる。

次いで、これらの色素の化学構造によって得られる RA パターンがそれぞれ特徴付けられることが認められたので、これらの知見を色素の種類の異なるインド茜（アントラキノン類）その他の場合について適用し、得られた結果に基づいて、それぞれを幾つかの RA パターンに分類した。さらに、これらの結果を含有色素の不明な植物材料による染色で得られる RA パターンに適用すれば、それぞれの色素の種別を推定し得ることを知った。また、天然色素の中には鮮明な色調を有するカチオン性のものが多数存在しているが、いずれもセルロース系繊維に対する親和性に乏しいことや紫外線に弱いことなどから、これ迄実用には供し得なかった。そこで、アニオン性のタンニンによる前処理を行って、まずカチオン性色素としての塩基性染料 C.I. Basic Blue 3 とベルベリン（アルカロイド類）について前処理濃度と濃染固着効果を検討した。これらの結果に基づいて、身近な食品や花卉に含まれているアントシアン色素類に対する濃染固着を試みた結果、いずれも極めて大きな効果が得られることを知り、これらの色素の弱点とされている耐光堅ろう度についてもかなり改善し得ることが認められた。

次に、本研究のテーマの一つとしての天然色素による染色方法の簡便化については、染料植物の微粉化と水溶性の天然食品着色料の応用によって良好な結果を得ることが出来た。すなわち、染料植物を 200 mesh 以上に微粉碎すれば、水溶性の配糖体として含まれている天然色素は温湯で殆ど溶出することを見出したので、これらの処理によって黄～赤色の天然色素の水溶液を染浴とすることが出来た。また、青色の色素の場合はこれ迄藍の還元と酸化の反復による最も面倒な染色方法を必要としていたが、それに代わって、天然食品着色料の一つである梔子酵素処理色素 Gardenian Blue を使用し得ることを見出した。

従って、例えば黄色としては槐や黄金花など、赤色としては茜やラックなどの微粉碎試料を、青色としては Gardenian Blue を併用すれば、それらの単独でも混合でも自由に染料溶液が調整でき、さらに媒染の種類によっても多彩な色調と堅ろう度の増進を期待することが可能であると判断した。

以上の成果によって、天然色素による染色の問題点の改善、並びに合成染料による場合と同様な浸染方法での染色の大きな可能性が示唆された。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、次の 3 つの面から高く評価される。

まず、第一に、天然色素を用いたセルロース繊維の染色性の向上、特に固着率と染色堅牢度を実用レベルまで高めた点にある。カチオン性高分子水溶液で綿布を前処理すると、綿布とは染色親和性がほとんどない酸性染料を用いても、固着率で最大約 3 倍、濃染率で最大 7 倍まで改善されることを明瞭に実証したことは評価に値する。

第二に、異なった染料間での濃染挙動の違いを比較するために、相対的親和力 RA を、洗濯後

の色濃度、固着率及び濃染率の3つの因子の積として新しく定義し、RAの前処理濃度依存性(以下RAパターンと略)が染料の分子構造に依存することを見出したことは申請者による独創的な実験方法の確立である。これを利用し、構造既知の天然色素のRAパターンを測定・収集し、構造未知の天然色素のRAパターンと比較することで簡便な構造分類法となることを実際に示した。これは未利用の天然色素を積極的に利用する上で重要になると判断できる。

第三には、天然色素による染色の効率化と簡便化である。染色植物材料から色素を抽出する際、植物を70 $\mu$ m以下の微粉末とすることで従来法と比較して数倍濃度が高い抽出液を低温で得ることに成功している。また、青色の天然色素(Gardenian blue、シアン)による綿布染色の可能性を見出し、コチニール(マゼンタ)、エンジュ(イエロー)の染色液と配合することで、幅広い色を再現できる簡便な染色方法を開発している。これらによって、天然染料の利用が広がると考えられ、実用研究として高く評価できる。

本論文の内容は、査読のある学術雑誌に申請者を筆頭著者とする次の2報としてまとめられている。

以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を備えていると判定される。

公表論文：

(1) 木綿の染色における濃染固着剤の効果に関する研究(第1報) - 酸性染料による染色に対するカチオン性濃染固着剤の効果、横山早美、道明美保子、木村光雄、浦川宏、繊維製品消費科学、50(1)、69-75 (2009)

(2) 木綿の染色における濃染固着剤の効果に関する研究(第2報) - フラボノール系天然染料に対する濃染固着効果と染着の機構、横山早美、道明美保子、木村光雄、浦川宏、繊維製品消費科学、50(1)、76-81 (2009)