

# 五倍子による絹の染色（第3報）

—— タンニン酸及び Fe (II) イオンの染着量が発色に及ぼす効果 ——

石 山 正 泰

Dyeing of Silk by the Extracts of Chinese Galls.

III. The Effects of the Quantities of Tannic Acid and Ferrous Ion Adsorbed by Silk on Color Development between Tannic Acid and Ferrous Ion.

Masayasu ISHIYAMA

Keywords : Silk (絹), Mordanting (媒染), K/Svalue (K/S 値)

## 1. 緒 論

五倍子はヌルデノミミフシアブラムシがヌルデに寄生して形成する虫えいであり、これには 50～70% の五倍子タンニンが含まれている。タンニン類が Fe (II) イオンと錯体を形成し、紫褐色に発色することはよく知られている。五倍子による染色は繊維上でこの反応を起し、着色するものである。

五倍子による染色については、これまでに、抽出を繰り返して得られる各抽出液をそれぞれ単独で用いて染色した場合、その発色状態は 2 番液 > 3 番液 > 4 番液 > 1 番液のように変化し、最も高濃度にタンニンを含む 1 番液による染色では、逆に発色状態が非常に悪くなることがわかった<sup>(1)</sup>。このような現象の原因を解明するため、前報では<sup>(2)</sup>、各抽出液で染色した後 Fe (II) 塩で媒染処理し、それぞれの染色糸に染着した Fe (II) イオン量を測定した。その結果、1 番液による染色では、Fe (II) イオンの染着量が極端に少なく、錯体形成に必要な Fe (II) イオンがほとんど供給されていないことがわかり、さらに、Fe (II) 塩で前処理して先に Fe (II) イオンを染着させた場合、1 番液による染色においても十分な発色が見られることから、高濃度のタンニン浴で先に

染色すると、多量に染着したタンニンが Fe (II) イオンの染着を妨げ、そのため錯体が形成されないとの結論を得た。

本報では、モデル物質としてタンニン酸を用い、タンニン染着量が Fe (II) イオンの染着に及ぼす影響を検討するとともに、結果として得られた染色糸の K/S 値の変化から、タンニン及び Fe (II) イオンの染着量が発色に及ぼす効果について定量的な検討を試みた。

## 2. 試料及び試薬

### 2.1 絹 糸

前報と同様に、市販の生糸 (21d/6) を石けん・ソーダ練法でセリシン除去し、実験に供した。精練による練減率は 24% であった。

### 2.2 タンニン酸及び硫酸鉄 (II)

タンニン酸は、市販の日本薬局方タンニン酸 (山田製薬製) をそのまま用いた。

タンニン酸の定量に用いたメチレンブルー、硫酸鉄 (II) 及びその定量に使用するオーフェナントロリンはいずれも特級試薬を用いた。

### 3. 実 験

#### 3.1 タンニン酸処理

1 回の実験に 4 g の絹糸を用い、浴比 1 : 50 でタンニン酸濃度が 25、20、15、10、8、6、4、2、1、0.5 % (o.w.f) となるよう調製した各処理液に絹糸を投入し、穏やかに加熱して沸騰させた。そのまま 10 分間処理し、50 度まで徐冷した後水洗した。

処理後、処理残液と糸の洗液をあわせ、水を加えて一定量とした。

#### 3.2 タンニン酸染着量の定量

ここでは、奥田らの方法<sup>(3)</sup>を応用したメチレンブルーによる定量法を実施した。この方法は、タンニン酸とメチレンブルーが結合し、水に不溶性のコンプレックスを形成することを利用したものである。すなわち、タンニン酸溶液に過剰のメチレンブルー液を加え、コンプレックスを沈降させたのち上澄液の吸光度を測定し、元のメチレンブルー液の吸光度との差から沈降したメチレンブルー量すなわちタンニン酸量を定量する方法である。メチレンブルーの初期吸光度を  $E_0$ 、上澄液の吸光度を  $E_n$ 、単位量のタンニン酸による吸光度の低下を  $dE$ 、溶液中のタンニン量を  $t$  とすると、 $E_0$  がほぼ 1 となるよう調製して予備的に行った実験から、式

$$E_n = E_0 - dE \cdot t$$

が成り立つことが確認できたので、 $dE$  の値を求め、2.78 ( $\text{mg}^{-1}$ ) を得た。実験では、コンプレックスの沈降を完全なものとするために少量の吐酒石を加えた。

$E_n$  測定液は、リン酸二水素カリウムとリン酸水素二ナトリウムで調製した緩衝液を加えたメチレンブルー液 10 ml に、前節で調製した供試液 2 ~ 5 ml と 0.04 % の吐酒石溶液 5 ml を加えてよく振り混ぜ、30 分経過後水を加えて 50 ml とした。この後、4,000 r.p.m. で 15 分間遠心分離し、上澄液の吸光度を測定した。また、メチレンブルー液 10 ml に吐酒石溶液 5 ml と水を加えて 50 ml とし、 $E_0$  を測定し、上記の式と  $dE$  の値から供試液中のタンニン酸残留量を求め、処理前の処理浴中のタンニン酸量との差から染着量を決定した。

#### 3.3 硫酸鉄(Ⅱ)処理

タンニン酸処理した 4 g の絹糸のうち 2 g のものはそのまま自然乾燥し、溶解実験に用いた。残り 2 g のものは浴比 1 : 50、2 % (o.w.f) の浴条件で、常温で 20 分間、硫酸鉄処理を行い、水洗、風乾した。処理残液に洗液と水を加え 250 ml とし、Fe (Ⅱ) イオン染着量の定量に供した。

#### 3.4 Fe (Ⅱ) イオン染着量の定量

前報と同様、 $\alpha$ -フェナントロリンを用いた比色定量<sup>(4)</sup>によって処理残液中に残存する Fe (Ⅱ) イオン量を定量し、処理前の Fe (Ⅱ) イオン量との差から染着量を決定した。測定液の調製は、前節の供試液 5 ~ 10 ml に 0.25 %  $\alpha$ -フェナントロリン溶液 20 ml を添加したのち硫酸酸性とし、水を加えて 50 ml とした。30 分後、この溶液の 512 nm における吸光度を測定し、あらかじめ算出した Fe (Ⅱ)-フェナントロリン錯体の吸光係数から残液中の Fe (Ⅱ) イオン量を求めた。

#### 3.5 絹糸の溶解実験

溶解実験は、中性塩類溶液の中で絹に対して最も強い分散溶解力を示すといわれる<sup>(5)</sup>、 $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 8 : 2$  M の組成の塩化カルシウム溶液によって行った。絹糸 0.05 g を 70℃ にした塩化カルシウム溶液 20 ml に投入し、恒温槽中で完全に溶解するまでの時間を測定した。実験は、全く処理をしない絹糸、タンニン酸処理のみのもの、硫酸鉄処理のみのもの、及び両方の処理をしたものについて行った。

#### 3.6 絹糸の反射率測定及び K/S 値

前報でも報告したように、染色糸の分光反射率は 552 nm で大きく低下するので、硫酸鉄処理を終えた絹糸のこの波長における反射率を測定し、

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R^{(6)}$$

によって K/S 値を求めた。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 タンニン酸染着量と Fe (Ⅱ) イオン染着量

3.1 の各処理浴条件におけるタンニン酸濃度とそれぞれの処理浴で処理した絹糸に染着したタンニン酸量を図 1 示した。後節で錯体形成におけ

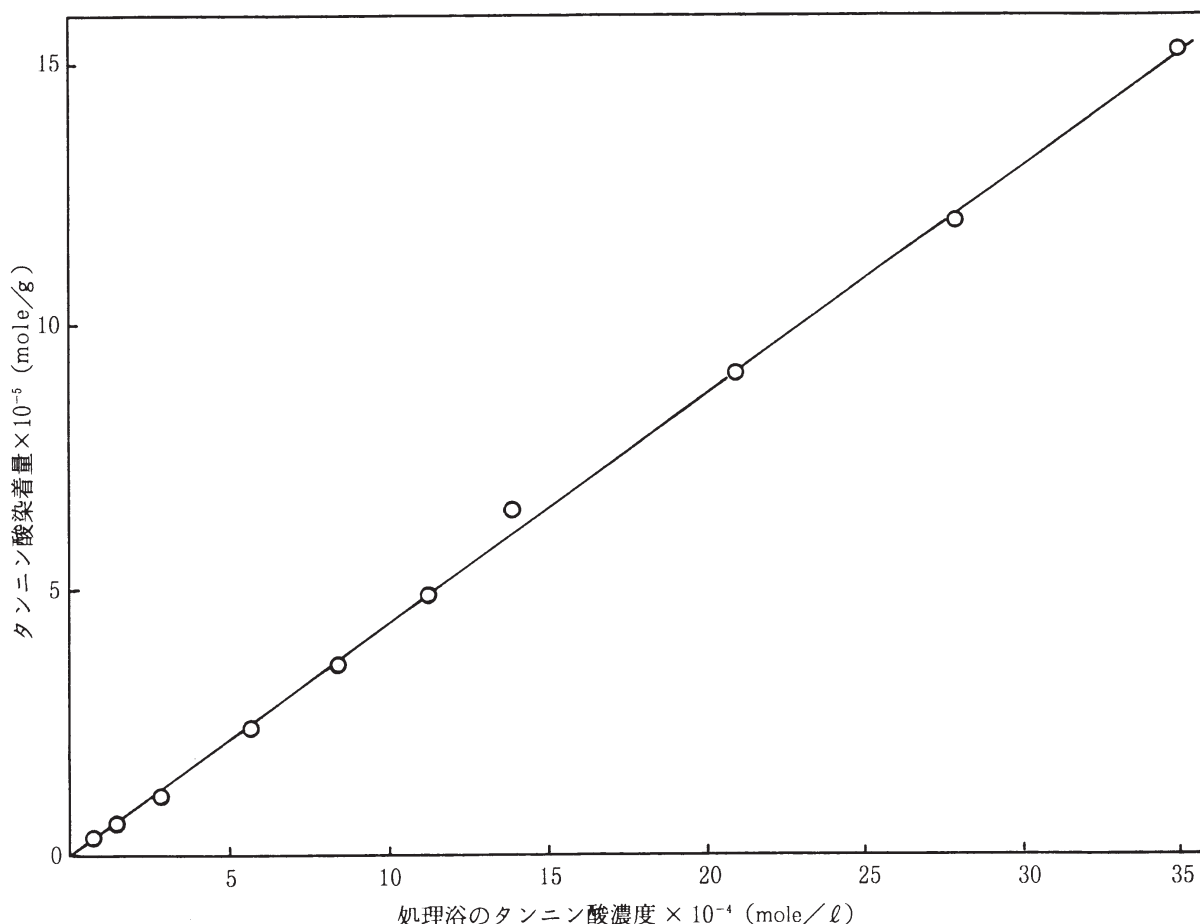


図1 タンニン酸染着量

るタンニン酸とFe(II)イオンの量的関係を見るため、タンニン酸濃度及びタンニン酸量の表示はmoleを用いたが、これにはタンニン酸がグルコース残基当り平均8.3個のガロイル基が結合しているとして求めた分子量1,434を用いた。タンニン酸染着量は浴のタンニン酸濃度に比例して直線的に増加し、いずれの濃度の浴においても、浴中に存在するタンニン酸の約20%が染着したことを示している。

タンニン酸染着量によるFe(II)イオン染着量の変化を図2に示した。Fe(II)イオン染着量はタンニン酸処理浴濃度が4% (o.w.f)、すなわちタンニン酸染着量が $2 \times 10^{-5}$  mole/g程度までは、タンニン酸染着量が増えるにつれて徐々に低下するが、処理浴濃度が上記のものより高くなり、タンニン酸染着量が増えると急激に低下し、一定の値に近づく。このように、先に染着したタンニン酸によってFe(II)イオンの染着は徐々に抑制され、タンニン酸染着量が増大するとともに、その染着は大きく妨げられ、ほとんど染着しなく

なるものと思われる。前報でも指摘したように、上記のようなFe(II)イオン染着量の低下は、タンニン酸とFe(II)イオンの染着座席が異なるとされることから、先に染着した多量のタンニン酸が繊維内部の空隙を塞ぎ、それが物的な障壁となって、Fe(II)の繊維内への拡散が抑制されることによって起こるものと思われる。

#### 4.2 塩化カルシウム溶液に対する絹糸の溶解性

所定の組成の塩化カルシウム溶液に対して、未処理のあるいは各処理を行った絹糸の一定量が完全に溶解するまでの時間は図3のように絹糸のタンニン酸染着量が増えるにつれてほぼ直線的に増加する。また、タンニン酸処理のみの絹糸と媒染処理した絹糸では、タンニン酸染着量が同じであれば溶解時間に差がなく、Fe(II)イオンは溶解に全く関与しないものと思われる。

味沢らは、中性塩類溶液によるフィブロインの溶解は、中性塩の浸透拡散－化学反応(吸着)－膨潤－分散の過程の連鎖反応であり、溶液の浸

透性が向上すると、中性塩の拡散速度が速やかに行われるため溶解が促進するとしている<sup>7)</sup>。

タンニン酸が染色した絹糸について考えるとき、上記の吸着過程については、 $\text{Ca}^{++}$  は主としてチロシン及びセリン残基に吸着するといわれ<sup>8)</sup>、タンニン酸によるこれらの化学的な封鎖は考えられない。また、塩化カルシウム溶液に添加されているエチルアルコールはその浸透性によって、フィブロインの微細構造に影響されることなく溶解を促進するとされており<sup>9)</sup>、仮にタンニン酸処理によってフィブロインの結晶領域が増加したとしても、エチルアルコールの作用によって膨潤速度は変化せず、溶解時間には影響しないものと考えられる。これらのことから、タンニン酸処理絹糸では、染色したタンニン酸が物的障壁となって塩化カルシウムの拡散を抑制し、そのため溶解時間は染色したタンニン酸量に比例して長くなるものと考えられる。

媒染に用いた硫酸鉄溶液はアルコールを添加した塩化カルシウム溶液ほど浸透性が強いと思われ、先に考察したように、 $\text{Fe}(\text{II})$  イオンの繊維内部への拡散は染色したタンニン酸によって大きく抑制され、多量のタンニン酸が染色するとほとんど染色できなくなるものと考えられる。

#### 4.3 絹糸のK/S値

染色物の反射率を測定し、3.6の式によって求められるK/S値は、透明な溶液における吸光度のように、理想的な場合には繊維上の染料濃度

に比例するといわれている<sup>10)</sup>。五倍子による染色のように、色素成分と金属イオンが錯体を形成して発色する場合は、染色糸のK/S値は錯体の形成量に対応した数値となる。

五倍子あるいはタンニン酸による染色では、媒染処理による発色過程は、水分子が配位した $\text{Fe}(\text{II})$  イオンが繊維内部へ拡散して染色座席に染色し、同時に水分子に代わってタンニン酸の水酸基が配位し発色するものと考えられる。したがって、その発色は $\text{Fe}(\text{II})$  イオンの染色量とタンニン酸からの配位の程度によって決まり、発色の状態を示すK/S値は、上記の過程のどちらかが抑制されると低下する。このようなK/S値の変化の様子を図2に示した。

図2に見られるように、タンニン酸処理濃度を4%として処理したものが、最も高いK/S値を示しており、このときの $\text{Fe}(\text{II})$  イオン染色量とタンニン酸染色量のモル比は1:0.8となっている。前述のように、タンニン酸としてグルコースにガロイル基が平均8.3個結合した構造を考えたとき、それぞれのガロイル基がすべて $\text{Fe}(\text{II})$  イオンへの配位に関与するものと仮定すると、 $\text{Fe}(\text{II})$  イオンの配位数6を満たすのに必要なタンニン酸は約0.7分子となり、上記のモル比とほぼ一致した値となる。このことから、この処理条件で処理した絹糸では、染色したすべてのタンニン酸及び $\text{Fe}(\text{II})$  イオンは錯体形成に有効に関与しており、 $\text{Fe}(\text{II})$  イオンの配位座がガロイル基によって満たされた錯体が形成されていると考え

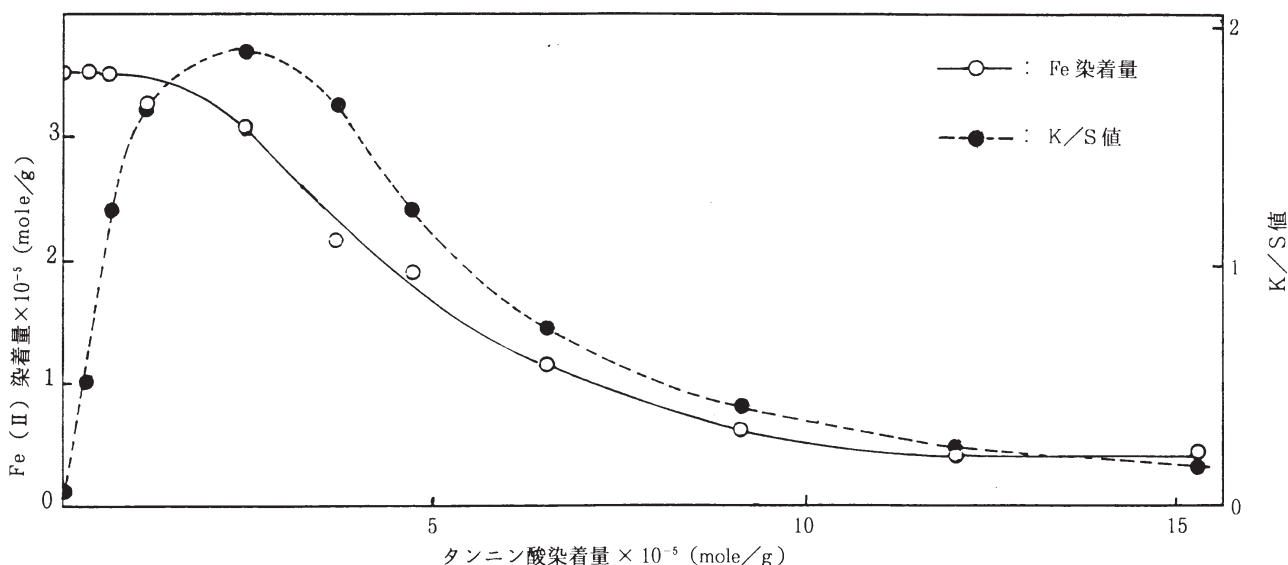


図2  $\text{Fe}(\text{II})$  イオン染色量およびK/S値

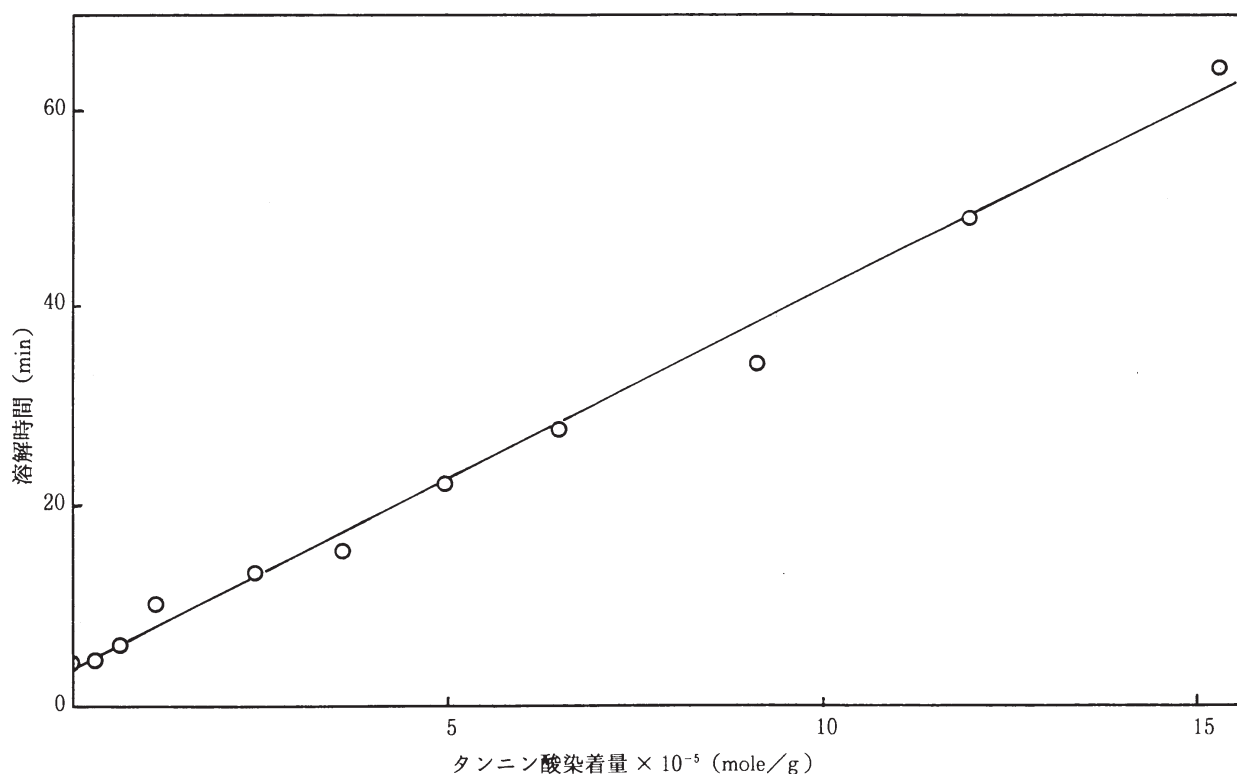


図3 絹糸の溶解時間

られる。

タンニン酸処理濃度が上記の濃度より低い領域では、4.1で見たように、タンニン酸染着量が減少し、それにとまってFe(II)イオンの染着量はわずかながら増加する。このようにこの領域では、Fe(II)イオン1モルに対するタンニン酸のモル数が小さくなり、タンニン酸のガロイル基によるFe(II)イオンへの配位が十分に行われなくなると推測される。したがってK/S値は、タンニン酸処理濃度が低くなりタンニン酸染着量が低下するとともに急激に低下していく。

逆に、タンニン酸処理濃度を高くすると、それに比例してタンニン酸染着量が大きくなり、染着したタンニン酸によってFe(II)イオンの繊維内部への拡散が抑制され、その染着量ははじめはゆるやかに、そしてその後急激に低下する。したがってこの領域では、Fe(II)イオンの供給量が不足するために錯体の形成そのものが抑制され、K/S値はFe(II)イオンの染着量低下に呼応して急激に下降していく。

以上のように、タンニン酸処理濃度4%で処理した場合にK/S値が最も高い数値を示すが、この処理条件は、これまでに報告したように、五倍子抽出液による染色においては、ほぼ2番液によ

るものに相当し、そのときの結果とよく一致する結果が得られた。したがって、2番液による染色では五倍子タンニン染着量とFe(II)イオンの染着量の量的関係が、ガロイル基が有効に配位した錯体を形成するのに最も適したものになっていると思われる。五倍子抽出液の1番液による染色は処理濃度25%に相当し、先に染着した多量の五倍子タンニンが物的な障壁となってFe(II)イオンの繊維内部への拡散が抑制され、錯体の形成量が極端に低くなるものと思われる。

## 5. 総 括

1. 今回用いた処理条件の範囲では、タンニン酸処理におけるタンニン酸染着量は処理浴の濃度に比例して増大し、いずれの処理条件においても、処理浴中のタンニン酸量の約20%が染着された。
2. Fe(II)イオンの染着量は、タンニン酸染着量にとまって、はじめは徐々に低下するがタンニン酸染着量が大きくなると急激に低下する。
3. 塩化カルシウム溶液による溶解実験では、タンニン酸染着量に比例して溶解時間は長くなり、この結果から、Fe(II)イオン染着量の低下は

先に染着したタンニン酸が物的障壁となり、Fe (II) イオンの繊維内部への拡散が抑制されるために起こるものと考えられる。

4. K/S値は染着したタンニン酸と Fe (II) イオンの量的関係で変化する。タンニン酸処理濃度 4 %で処理した絹糸が最も高いK/S値を示すが、このときの Fe (II) イオン染着量とタンニン酸染着量のモル比は 1 : 0.8 となっている。タンニン酸の構造とそのガロイル基がすべて Fe (II) イオンへの配位に関与すると仮定すると、染着したすべてのタンニン酸及び Fe (II) イオンは錯体形成に関与しており、Fe (II) イオンの配位座がガロイル基によって満たされた錯体が形成されていると考えられる。
5. タンニン酸処理濃度が低くなるとタンニン酸染着量が低下し、Fe (II) イオン対するモル数が小さくなり Fe (II) イオンへの配位が十分に行われなくなる。したがって、K/S値はタンニン酸染着量の低下とともに急激に低下していく。
6. 逆にタンニン酸処理濃度を高くするとタンニン酸染着量が大きくなり、Fe (II) イオンの繊維内部への拡散が抑制され、錯体形成そのものが抑制される。そのため K/S値は Fe (II) イオンの染着量の低下に呼応して急激に下降していく。
7. 今回の処理濃度 4 %は五倍子抽出液の二番液

に相当し、今回及び前報の結果から、二番液による染色では、染着した五倍子タンニンと Fe (II) イオンの量的な関係が、ガロイル基が有効に配位した錯体の形成に最も適したものになっていると思われる。抽出液の一番液による染色は今回のタンニン酸処理濃度 25 %に相当し、先に染着した多量の五倍子タンニンによって Fe (II) イオンの拡散が強く抑制され、錯体の形成量が極端に低くなるものと思われる。

#### 参 考 文 献

- (1) 石山正泰：山梨県立女子短大紀要、**24**、159、(1991)。
  - (2) 石山正泰：山梨県立女子短大紀要、**27**、67、(1994)
  - (3) 奥田托男・毛利和子・青井邦子：薬学雑誌、**97**、1267、(1977)
  - (4) 実験農芸化学・上巻、P 18、朝倉書店、(1969)
  - (5) 味沢昭義：織学誌、**24**、61、(1968)
  - (6) 新染色加工講座・1、P 281、共立出版、(1972)
  - (7) 味沢昭義：日蚕雑、**39**、139、(1970)
  - (8) 味沢昭義：日蚕雑、**38**、365、(1969)
  - (9) 味沢昭義：日蚕雑、**38**、340、(1969)
  - (10) 福田 保：染色工業、**12**、461、(1964)
- (1997 年 1 月 13 日受理)