

## 羊毛の染色 Dyeing of Wool

田中 弥江<sup>\*1</sup>, 吉村 由利香<sup>\*2</sup>, 仲西 正<sup>\*1</sup>

Mie TANAKA, Yurika YOSHIMURA, Tadashi NAKANISHI

(<sup>\*1</sup>お茶の水女子大学大学院・ライフサイエンス専攻, <sup>\*2</sup>大阪市立工業研究所・有機化学)

### 1. はじめに

羊毛は代表的な天然繊維であり、衣料やインテリア等の幅広い分野で多用されている。古来より羊毛が使われてきた理由のひとつに、羊毛の優れた染色性が挙げられる。羊毛は、綿などに比べて発色性に富み、非常に深い色相を出すことができる。また、染色堅牢度の面でも優位にある。

### 2. 染色理論

#### 2-1 染料の浸透, 拡散経路

羊毛を染色するには、染料分子が羊毛表面から浸透し、繊維内部で拡散する必要がある。染料の浸透, 拡散には羊毛全体の構造的特性が大きく関わっている。羊毛のX線回折写真では、回折像がなく、結晶構造が存在しない状況を示す。巨視的には、羊毛は結晶構造を持たない粗な構造と考えることができる。しかし、羊毛の構造は極めて複雑であり、実際には部分的な結晶領域が存在する。通常、結晶領域には染料など繊維試薬は入っていくことができない。ところが、羊毛の場合、結晶構造同士は細胞膜錯合体(CMC)と呼ばれる物質を介して接着されており、この間隙より試薬が浸入可能である。そのため、染色加工においては、羊毛は実質上結晶構造を持たないのと同様の挙動を示す場合が多い。しかし、羊毛の均染は必ずしも容易ではない。その原因のひとつとして羊毛

表面の複雑な構造が挙げられる。

染料や他の試薬の繊維内部への浸透性に極めて重要な役割をしているのは、羊毛本体の保護的役割をしている表皮層である。羊毛繊維表面はキューティクルと呼ばれるシスチン含有量の高い3層のケラチン質で構成されており、その最外層はさらに脂質で覆われている。羊毛の撥水性はこの繊維最表面の18-メチルエイコサン酸(18-MEA)に起因する。乾燥状態の羊毛においてキューティクル細胞の間隔を通過し、繊維内部に浸入する物質は、炭素原子3つのプロパノールまでである<sup>1)</sup>。しかし、湿潤状態になれば、膨潤したキューティクルはそのバイメタル構造により立ち上がり、浸入口は拡大して40Åほどになり<sup>2)</sup>、羊毛用染料は通常15~30Å程度であることから、繊維内部に入り込むことが可能とされている。

水や染料の繊維内部での拡散には、CMC(細胞膜錯合体)が関与する。CMCとは、羊毛繊維組織の中で唯一連続した組織成分である。また、CMCの機能のひとつに接着があり、コルテックス-コルテックス、コルテックス-キューティクル、キューティクル-キューティクル間を接合している。染料などの繊維試薬はキューティクル-キューティクル接合域を通り、CMCに沿って拡散し、各細胞に浸入する<sup>3)</sup>。このことから、CMCは、水分および染料などの繊維試薬の優先的な拡散経路としての導水管機能を持つと言える。このようにキューティクル間を通過してCMCに浸入した染料の吸着挙動は染料により異なり、CMCだけに強く吸着したり、表面に強い吸着を示し繊維

内部への拡散が遅くリング染色を呈したりするものもある<sup>4)</sup>。

## 2-2 染料と結合

羊毛と染料との結合形態は、染料の種類や結合する部位によって異なる。染料や試薬の固着あるいは反応位置については、金属吸着位置を染料の固着位置と見なしてクロム吸着羊毛の電子顕微鏡を用いた研究がなされている。クロム処理羊毛では、クロムは非ケラチタンパク質部分、すなわち、核残留物、マクロフィブリル間物質、CMCの可溶性タンパク質部分、エンドキューティクルなどの親水性組織によく染色することが明らかになっている<sup>5)</sup>。しかし、これらの非ケラチン部分は羊毛のわずか20%であるため、ミクロフィブリルにも結合していると考えられる。ミクロフィブリルケラチンはシスチン結合が比較的少なく、水媒体中では膨潤性で、外側に親水性基を配しており、親水性の繊維試薬との反応性に富む (Fig. 1)。一方、マトリックスのケラチンはS-S結合による架橋密度が高く、活性を持つ側鎖が少なく、反応性に乏しい。そのため、疎水性の試薬で羊毛繊維を処理する場合には、マトリックスケラチンが大きく関わることになると考えられる。

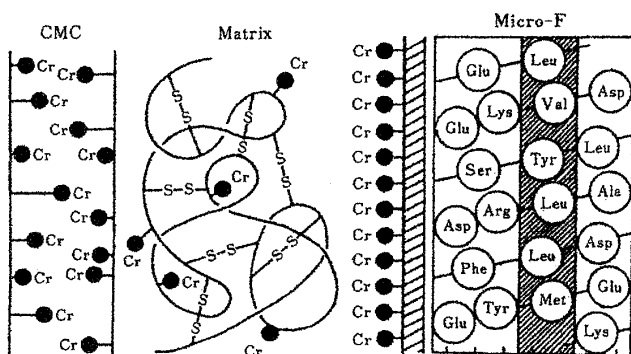


Fig. 1 Model of metal absorption inside wool<sup>6)</sup>.  
●: hydrophilic residue, Cr: metal ion or dye.

## 3. 染色速度

羊毛の染色速度には繊維の構造が大きく関わっている。羊毛を染色する際、染色初期に染料吸着の障害が起こることが知られているが、これは繊維表皮層 (キューティクル) のバリアー効果によるものである。この表皮層のバリアー効果について、染色速度の観点から説明する。

### 3-1 繊維表面のバリアー効果

羊毛は製品となるまでに多くの機械的、化学的処理を受けて損傷するが、損傷を受けた羊毛は未損傷羊毛と比べてより容易に、より濃く染色されることが知られている。このような現象から、繊維表面に染料や他の試薬の繊維内部への浸透を妨げる障壁 (バリアー) が存在すると考えられてきた。

*t*-ブタノール / *n*-ヘプタンで表面を洗浄した精錬羊毛と未処理のものの酸性染料 Acid Orange 7 の染色速度を Fig. 2 に示す。ここで、

$$C_t / C_\infty = 4 \sqrt{D t / \pi a^2} - D / a$$

但し、 $C_t$  と  $C_\infty$  は、それぞれ、時刻  $t$  と時刻無限大における染料吸着量、 $D$  は染料の拡散係数、 $a$  は繊維の直径である。グラフの直線の傾きは拡散係数 ( $D$ ) の平方根に比例し、バリアー効果は  $-D/a$  で示される。洗浄によりバリアー効果は低減するが傾きは変わらないので、拡散係数には変化がないことがわかる。

すなわち、*t*-ブタノール / *n*-ヘプタン処理は、繊維表面の羊脂や脂質タイプの汚れを除去してバリアー効果を減少させるが、繊維を膨潤させないため、繊維内部への染料の浸透拡散速度は変化させない。

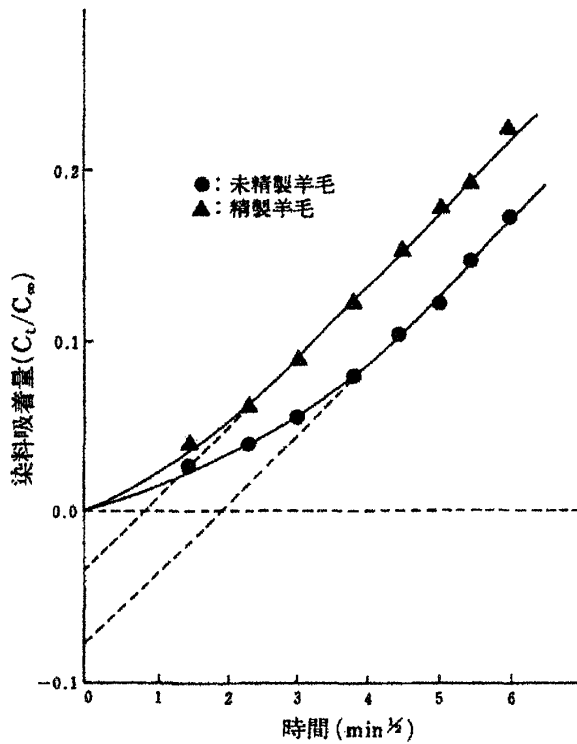


Fig.2 Dyeing rate curve of Acid Orange 7 for purification wool<sup>7)</sup>.

3-2 構造的バリエーション効果

表面のバリエーション効果は、キューティクル-キューティクル間の接合部位の影響を受ける。Fig. 3は、羊毛スライバーを沸騰水蒸気中で一定速度で所定の延伸率まで延伸した羊毛の  $C_t/C_\infty - \sqrt{t}$  染色速度曲線である。初期吸着挙動では、10%延伸でバリエーション効果はほぼ消滅し、それ以上の延伸では、逆に曲線は上向きに凸となる。また傾きは延伸とともに増大している。延伸に伴いキューティクル先端がそり上がることから、延伸による初期吸着速度の増大がキューティクル-キューティクル間の接合域の形態変化に対応していることが示唆される。つまり、染料がキューティクル間の接合域から浸透し拡散することを示している。また、傾きが変化することから、延伸処理が繊維内部のCMC構造も変化させていると考えられる。つま

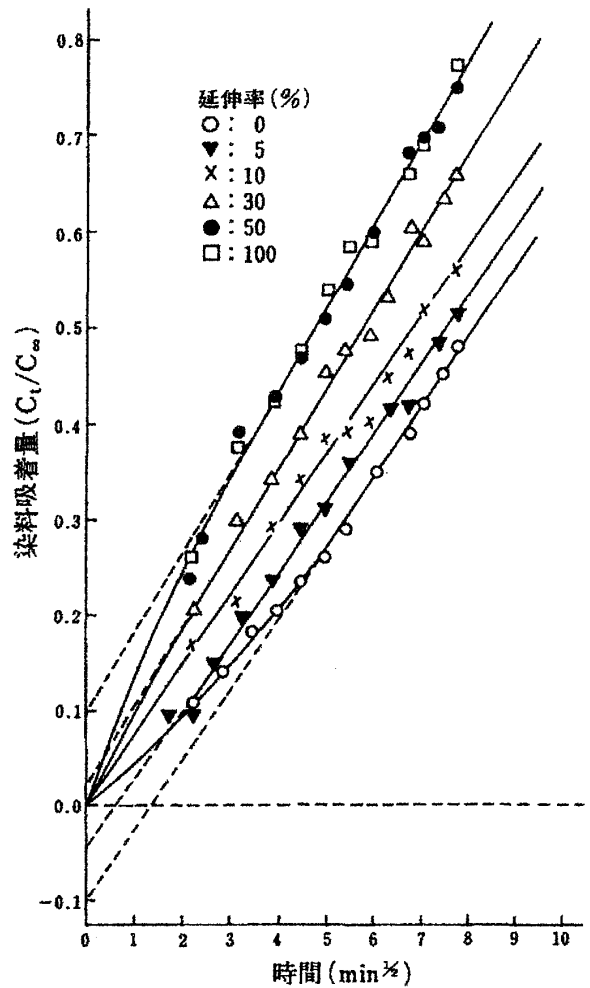


Fig. 3 Dyeing rate curve of Acid Orange 7 for drawing wool<sup>8)</sup>.

り、キューティクル細胞間隔の広がりや CMC 構造の乱れにより、繊維内部への染料到達が速められたといえる。

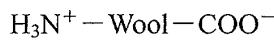
4. 染料の種類

羊毛に用いられる染料として、ここでは合成染料を取り上げる。数多くの合成染料がある中で、羊毛に適応できる代表的な染料を3つ挙げる； 1) 酸性染料, 2) 金属錯塩(クロム)染料, 3) 反応染料。

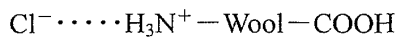
## 4-1 酸性染料

酸性染料による羊毛染色機構は、次のように定説化されている。

羊毛のポリペプチドの側鎖には、アミノ基などを含む塩基性側鎖、カルボキシル基などを含む酸性側鎖、解離基を含まない非イオン性側鎖がある。羊毛の等電点 (pH4.5~5<sup>9)</sup>) では、酸性側鎖と塩基性側鎖の解離状態は電氣的に等量である。



ここに酸 (HX) を加えると、羊毛に 5 kcal 程度の親和力のある H<sup>+</sup> が -COO<sup>-</sup> に吸着される。一方、対イオンの X<sup>-</sup>、例えば塩化物イオンはほとんど羊毛に対して親和力を持たないので、-N<sup>+</sup>H<sub>3</sub> の周辺に拡散分布する。



羊毛は正荷電を持つ状態になる。ここに染料 (Dye SO<sub>3</sub>Na) を加えると、染料アニオン (Dye S O<sub>3</sub><sup>-</sup>) は、1) 染料中のスルホン酸基と羊毛の正荷電したアミノ基との間のクーロン力、2) 染料の疎水性部分のアニオンと羊毛の疎水性部分との間に作用する非極性ファンデルワールス力によって吸着される (Fig. 4)。しかし、羊毛に対する親和力は、Cl<sup>-</sup> よりも Dye S O<sub>3</sub><sup>-</sup> の方が大きいため、Cl<sup>-</sup> は Dye S O<sub>3</sub><sup>-</sup> に置換され繊維に結合する。

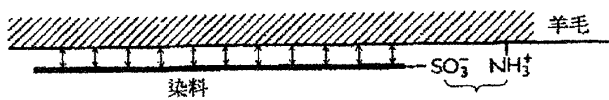
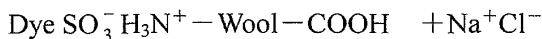


Fig.4 Dye absorption by ionic band and nonpolar van der Waals forces <sup>10)</sup>.

## 4-2 クロム染料

クロム染料は、繊維内部で染料骨格にクロム (6 価) が配位し、安定なクロム錯体 (3 価) を形成する。この配位によって、光と湿潤堅牢度が向上し、暗色系に色相が変化する。クロム染料は濃色における良好な堅牢性と経済性で黒染めのフォーマルウェア、カーシートなどに多用されているが、世界的なクロムの排出規制などの問題で、使用量は減少傾向にある。

クロム染料は、重クロム酸塩による錯体形成をそれぞれ染色前、染料と同時、染色後に行う 3 つの方法に分類される。本稿では、最も一般的な方法である、重クロム酸塩を染色後に適応するアフタークロム法について説明する。

クロム染料の構造には、クロムと染料が 1 : 1 で反応している 1 : 1 型 complex と、1 : 2 で反応している 1 : 2 型 complex とがある (Fig. 5)。1 : 1 型 complex の Cr(III) は正に荷電しているため、pH が低いときに溶解しやすく、1 : 2 型 complex の Cr(III) は負に荷電しているため、pH が高いときに溶解しやすい。また、1 : 2 型 complex の場合、Pfeiffer or "sandwich" 構造あるいは Drew-Pfitzner 構造の 2 つが考えられる (Fig. 6)。両者を比較すると、Pfeiffer or "sandwich" 構造のクロム錯塩の方は溶解度が低く湿潤摩擦は劣るが、色相は比較的鮮明で光に対して堅牢である <sup>11)</sup>。

染料-クロム complex と羊毛との結合形態は <sup>12)</sup>、

- ① 繊維の -NH<sub>3</sub> と染料の -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cr<sup>+</sup> (1 : 2 型の場合) とのイオン結合。
- ② 羊毛の H 原子と染料の NO<sub>2</sub> 基との水素結合。
- ③ 染料 complex と繊維との疎水性結合。

サイズの大きな 1 : 2 型 complex の染料は、疎水性で溶解度が低く疎水性結合を形成しやすいので、湿潤堅牢度に優れている。また分子量が大きいため、一度繊維内部に浸透すると、スケール間隔を通過して外部に出ることはないと考えられて

いる。

4-3 反応染料

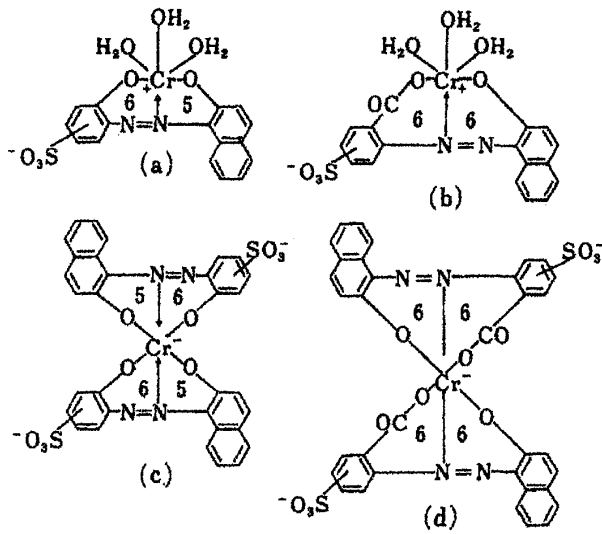


Fig.5 Cr(III) - dye complex<sup>12)</sup>.  
 (a)(b) 1:1 type complex, (c)(d) 1:2 type complex.

反応染料は、セルロース繊維などと不可逆的な共有結合を形成する染料で、高度な湿潤堅牢度と鮮明な色相の染色が可能である。反応染料は、1) ハロゲン原子の置換反応による(クロルトリアジン系反応染料)、2) 二重結合への負荷に基づく(ビニルスルホン系反応染料)、3) 両方の反応形態を導入した多官能基型染料の3種類に分類される<sup>13)</sup>。反応染料は、主に羊毛のペプチド主鎖の末端と側鎖のアミノ基、シスチンの-SH基、チロシン残基の水酸基との間で共有結合を形成し染着する<sup>14)</sup>。反応染料による羊毛の染色には次の3つの問題点がある；1) 不均一染着、2) 羊毛の染色に適している弱酸性領域における、反応性の低さ、3) 加水分解された染料と未反応染料の除去。1)の不均一染着の問題は、水溶性の高い染料では不均一染着を生じやすいため、スルホン酸基を持たない疎水性の高い特殊染料の開発および両性界面活性剤の添加で解決される。2)の反応性が低いという問題では、アルカリによる羊毛のタンパク変性を防ぐため、中性条件下で高い反応性を持つ羊毛用反応染料が開発されている。3)の未固着染料の除去の問題は、弱アルカリ条件下で界面活性剤処理を行うことで解決される。また、染色後に高温アルカリ処理やフィックス剤を用いて、染料固着を増大させている。また、染色後にアルカリ処理をして染料を反応または吸着させるなどして解決する。

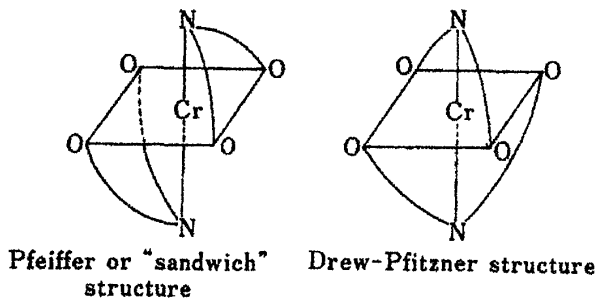


Fig.6 Possible structures of 1:2 type Cr-dye complex.<sup>12)</sup>

## 文献

- 1) D. Harrison, J. B. Fleischfresser, *Text. Res. J.*, **28**, 1005 (1959).
- 2) 黒木宣彦, 染色理論化学, 槇書店, 1966, p.41.
- 3) Y. Nakamura, S. Matsukawa, *Text. Res. J.*, **41**, 1001 (1971).
- 4) V. Sideris, L. A. Holt, I. H. Leaver, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 131 (1990).
- 5) H. Zahan, Plenary Lecture, *Proc. 6th Int. Wool Text. Res. Conf., Pretoria* (1980).
- 6) M. Feughelman, *Proc. 6th Int. Wool Text. Res. Conf., Pretoria* (1980).
- 7) K. Joko, J. Koga, N. Kuroki, 繊維学会誌, **42**, T224 (1986).
- 8) 上甲恭平, 古賀城一, 黒木宣彦, 繊維学会誌, **42**, T308(1986).
- 9) 高分子学会高分子錯体研究会, 生体と金属イオン, 学会出版センター, 1991, p.284.
- 10) 根本嘉郎, 染色工業, **32**(12), 2 (1984).
- 11) E. S. Asquith 編, 天然タンパク質繊維の化学, 羊毛技術書刊行委員会, 1994, p.203.
- 12) 改森道信, 染色工業, **39**(11), 21 (1991).
- 13) O. A. Stamm, *J. Soc. Dyers Colour.*, **80**, 416 (1964).
- 14) W. Mosimann, *Text. Chem. Colorist*, **1**, 182 (1969).