

# 羊毛繊維の染色

－羊毛繊維へ染料はどのようにして浸透拡散するのか－

生活環境デザイン学科 上 甲 恭 平

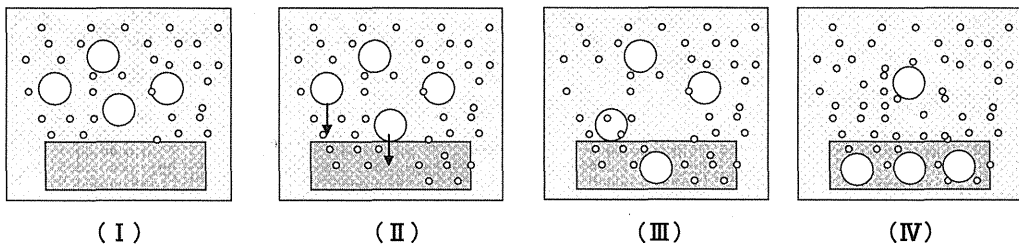
## 1. 染色とは

我々が身にまとっている衣服にはさまざまな彩色がなされている。衣服だけではなく我々の生活を取り巻くすべてのものが“色”をもっている。色には自然の色から人工的に着けられた色までさまざまであるが、この色のおかげで我々は快適な生活を営むことができる。色を着ける方法の一つに「染色」がある。染色とは、一言で言うと物、特に繊維や革などに染料や色素をしみ込ませて着色することを言う。もう少し科学的に図1を用いて説明する[1]。

染色には水が用いられるので、染浴の状態は図1(I)に示したように水と染料と繊維が含まれた状態である。最低、これらの要素が揃うと、図1の(II)～(III)のように染色が進行することになる、

まず、繊維をある温度の染浴(染料と水)中に入れると[図1の(I)], 染浴中の染料は、浴中を移動して繊維のほうへ移っていき[図1の(II)], 時間の経過につれて浴中の染料はしだいに減少し、繊維中の染料が増し[図1の(III)], ある時間で平衡状態(見かけ上、それ以上変化しない状態)になる[図1の(IV)]。

すなわち、染浴中で減少しただけの染料が繊維中に移ったのであり、そのとき繊維を取り出し絞っても、繊維中の染料はとどまっており、水洗いをして簡単に取れない。このように染浴中の染料が繊維中に移り、そこにとどまる収着現象を染色という。



染色の過程

図1 染色過程における染料の染着挙動

このように繊維・染料・水からなる染色系において、染浴中の染料が繊維に収着して染色が完結するまでの過程を、染料分子の挙動で見ていくと、次の3段階に分けて考えることができる。

- ① 染浴中で、染料が繊維表面に向かって拡散する。・・・[図1の(II)]

② 繊維表面に染料が吸着する。 . . . [図1の(Ⅱ)]

③ 繊維相内部へ染料が拡散する。 . . . [図1の(Ⅲ)]

ここでは、これまでに知られている事実から、①、②、③の関係について、次のように考えて、話を進めていく。

「①の段階における水溶液中での染料の拡散(移動、動き回る様子)は、③の段階の繊維中への拡散よりはるかに早い。②の繊維表面への吸着現象は、①、③の拡散に比べてきわめて早く、ほとんど瞬間的であると考えられている。③の段階の速さが最も小さい。」すなわち、染着速度(染料が繊維内に収着する単位時間当たりの速さ)は、染料の繊維中への拡散に支配される。(この過程のことを律速段階と言う。)

ここで、改めて染色を定義すると、染色とは、「染料が繊維表面に吸着し、さらに繊維内の細かい間隙を通して内部へ拡散し、そこで繊維-染料間に物理的または化学的な結合が生じ、染着が完結する現象のこと」となる。今、「繊維内の細かい間隙」と述べた。この表現は抽象的な表現であり具体的に染色現象をイメージするには無理がある。ところが、繊維には天然繊維から合成繊維に至るまでさまざまな種類の繊維があり、それぞれ固有の構造を有している。したがって、今日まで染色現象を考える上で繊維の種類にかかわらず繊維の構造を単純化したモデルを用いて考えられてきた。

天然繊維も合成繊維もいずれも、繊維の基本体であるモノマーが繋がって(この反応を重合反応という)できた線状高分子を構成単位として、図2のように3次元的に寄り集まった(集束した)集合体である(厳密にはもっと複雑である)。この集合体は寄り集まり方によって固有の複雑な構造を持つことになる。特に天然繊維は独特の階層構造を有している。

この固有の構造(表面および内部の構造)が染料の移行に影響をおよぼす。したがって、細かく(微視的に)見るとそれぞれの構造の影響を論じなければならなくなる。しかし、大まか(巨視的に)見ると、染料が繊維表面に吸着し、そして内部に浸透する現象であることから、この現象だけに着目すると、すべての繊維の構造は次のように取り扱うことができる。

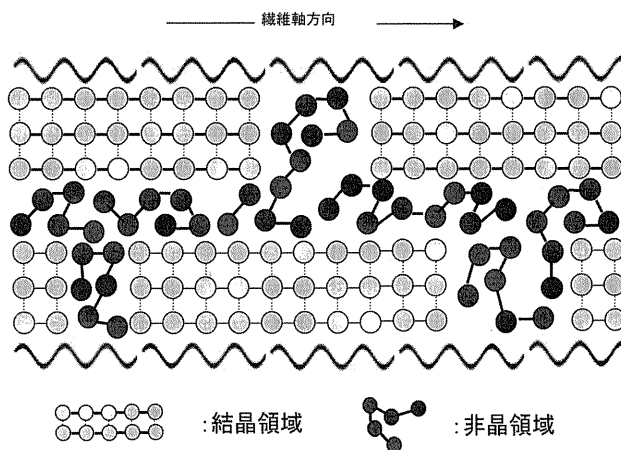


図2 繊維高分子化合物の内部構造モデル

実際の繊維の構造は大変複雑であるが、染色現象を一元的に捉える場合には、図2のモデルのように考えて差し支えない。

このモデルは、構成モノマーが繋がった高分子鎖が繊維軸方向に平行に規則正しく並んで配列した部分と、配列が不規則で乱れている部分とで構成した2相構造モデルである。この規則正しく並んだ部分を結晶部分(領域)、配列が不規則で乱れている部分を非(結)晶部分(領域)と呼ぶ。

鎖状高分子がより規則正しく精密に集束すれば、その密度が高くなり、結晶性の硬い安定な組織になるが、配列が不規則で乱雑な集束状態をなしている部分は密度が低く、やわらかい非晶性の不安定な組織を形成することは容易に理解できるであろう。したがって、繊維の性質は結晶と非晶の特性とその構成割合などによって大きく左右される。例えば、結晶の配列の程度、結晶部分の割合(結晶化度)が大きくなると、繊維の強さ、硬さ、比重は大きくなるが、吸湿性や吸水性は低くなる。

ここで、染色現象を2相構造モデルで考えていく場合、天然繊維であれ合成繊維であれ、水はいずれの結晶部分にも入り込めず、入り込めるのは非晶部分であると考え。そのため、染色においても染料は繊維の非晶部分に入り込むが、結晶部分には入り込まないと考えことになる。ここで、再度このモデルを用いて染色現象を定義すると、「染料が水で膨潤した非晶領域に溶け込み、繊維構成分子と何らかの結合力により吸着する」現象であると説明される。

とは言え、実際の染色は繊維が持つ固有の構造と深く関係している。特に、天然繊維ではより正確に染色現象および挙動を理解するには、上のような説明では到底理解したことにならない。そこで、本稿では最も複雑な階層構造を有している羊毛繊維を取り上げ、その階層構造を解説するとともに、羊毛繊維への染料浸透挙動を視覚的に捉えた研究成果を紹介しながら、羊毛繊維への染料の浸透挙動を眺めることにする。

## 2. 羊毛繊維の階層構造[2]

ケラチン繊維は繊維本体を構成する紡錘形のコレテックス(Cx)細胞を扁平なキューテイクル(Cu)細胞がとりまくようにしてできた細胞の集合体である。これらの細胞は細胞膜複合体(CMC)と呼ばれる唯一の連続層をなす細胞成分で接合されている。図3にメリノ羊毛に代表される細い羊毛組織成分の形態学的な配列を模式的に示した[3]。

### 2.1 Cx細胞組織

Cu細胞層に包まれた内部のCx細胞層は、羊毛繊維の場合、長さ約100  $\mu\text{m}$ 、幅 $\sim 5.5 \mu\text{m}$ の紡錘形の細長い細胞がCMCを介して結合し、羊毛全体の87%を占め、羊毛の骨格をなしている。さらに、Cx細胞は長さ10  $\mu\text{m}$ 、幅 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ の紡錘状のマクロフィブリルから構成されている。マクロフィブリルは、非晶性のマトリックスタンパク(現在では中間系フィラメント結合タ

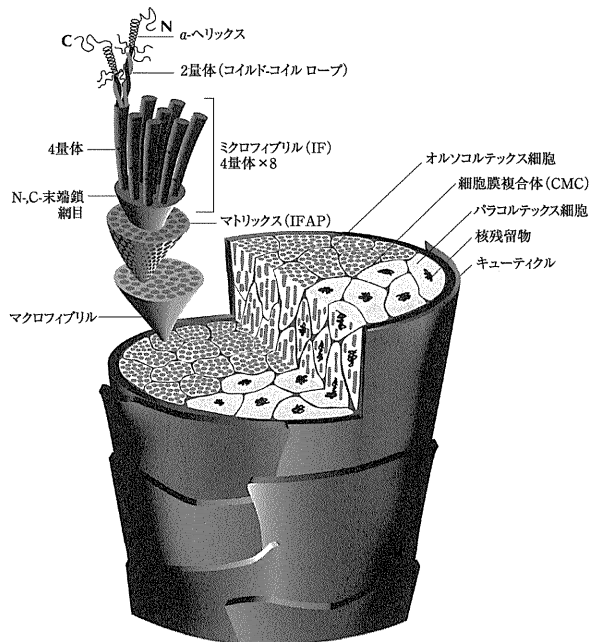


図3 メリノ羊毛繊維の階層構造

ンパク質：IFAPと呼ばれている)に包埋された直径7.2nmの円柱状のマイクロフィブリル(現在では中間系フィラメント：IFと呼ばれている)を単位とした微組織の集合体である。また、Cx細胞には、オルソ-、パラ-、およびメゾ-Cxの3つのタイプがある。これはマクロフィブリル中のマイクロフィブリルの配列状態によって区別されている。

現在、金属染色法による透過電子顕微鏡(TEM)観察から、オルソ-Cx細胞でのマイクロフィブリルの配列は、マクロフィブリルが長軸(繊維軸)方向に傾斜しているのに対して、パラ-およびメゾ-Cxでは平行になっていることが知られている。さらに詳しく見てみると、オルソ-Cxでは、マイクロフィブリルの末端はマクロフィブリルの中心部付近に擬六方配列が見られ、その他は同心円状の暗い部分(金属の吸着が多い部分)と明るい部分(金属の吸着が少ない部分)からなり、全体として親指の指紋によく似た配列をとるマトリックスが少ない構造となっている。一方、パラ-Cx細胞では、マクロフィブリルの全横断面が横方向に切断されたマイクロフィブリルが六方あるいは擬六方最密充填配列をとっていて、金属吸着が多い非晶構造物質のマトリックス(マクロフィブリル間物質)中に埋まった構造となっている。メリノ羊毛のオルソ-およびパラ-Cx細胞中、マイクロフィブリルの占有体積は、それぞれ67~70%および33~48%と見積られている。

## 2.2 CMC

CMCは細胞間の接合成分としての役割を果たす唯一の連続相をなす組織である。これはケラチンが生合成され、組織化される過程で隣接細胞間の原形質膜どうしの接合により発生する。CMCの構造は中部に約15nmの $\delta$ -層、その両側に電子染色に不活性な5~7nmの $\beta$ -層がある。 $\delta$ -層はさらに2層からなり、ジスルフィド架橋により互いに接合されていると考えられている。 $\delta$ -層は親水性であり、水溶液系における物質輸送の通路として機能し、 $\beta$ -層は疎水性試薬の拡散に関与するとされている。

## 2.3 Cu組織構造

メリノ羊毛では、Cu細胞のとりまきかたがクリンプの外側(オルソ-Cx)と内側(パラ-Cx)によって異なり、パラ側では2枚から3枚、オルソ側では1枚から2枚とCx層のバイラテラル構造に対応するように重なっている。そしてCu細胞は、繊維に沿って根元から毛先まで互いに重畳している。

Cu細胞の詳細な組織は、TEMを用いて検討されてきた。図4に羊毛ではないが毛髪のTEM写真を示す。

この写真は、還元後、オスミウムと銀塩で金属染色した試料のCu細胞(6枚:毛髪は羊毛より多い)層の写真であ

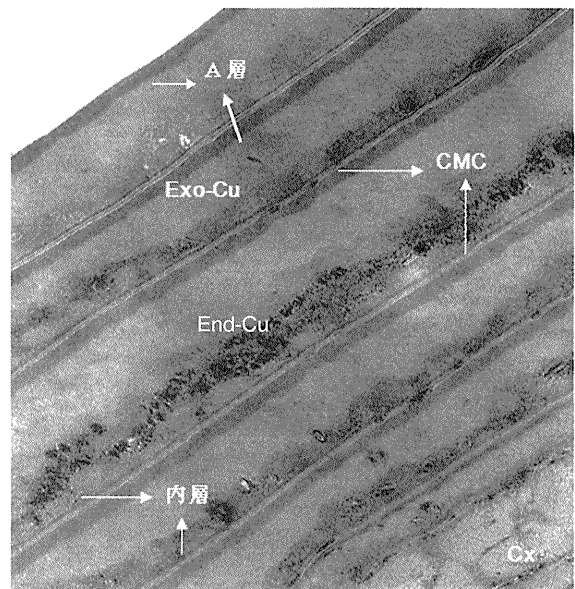


図4 毛髪Cu層の透過電子顕微鏡写真

る。隣接したCu細胞間およびCuとCx間の接合部は通常比較的平らである。

各Cu細胞は薄層状のサブユニットで構成されており、2つの主構成成分に分割されていることがわかる。繊維軸からの半径方向の距離が遠い位置にある薄膜はエキソキューティクル(Exo-Cu)と呼ばれ、近い位置にあるのはエンドキューティクル(End-Cu)と呼ばれている。また、この写真でも、Exo-Cuの外層に薄い膜が観察できる。この膜はシスチンを多量に含んだ架橋度が高い膜であり、“A”層と名付けられている。このA層は各細胞とも一定の厚み(約40nm)をもち、外側に面した細胞の周辺に位置している。内部層はかなり不揃いで、厚さが20nm以下で内側に面した細胞の周辺に位置している。

では、まず染色は水系で行なわれることから、このような階層構造および物理化学特性を持つ羊毛繊維に対する水および水溶性染料の浸透挙動から眺めてみる。

### 3. 相反する性質：撥水性と吸水性

Cu細胞の最外層は脂質層( $\beta$ 層)で覆われているため撥水性を有する。しかし、繊維内部は親水性の繊維であり吸水性に富む。この撥水性は生体を水あるいは水に溶け込んだ物質からのプロテクトする基本的機能であるが、繊維そのものを保護する上でも重要な機能であるともいえる。

この性状は接触角の測定や吸水速度などにより評価される。図5は羊毛単繊維上での水滴の写真である[4]。水滴の形状は、大きさは異なる

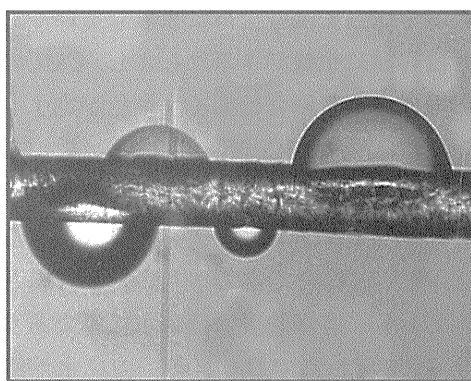


図5 羊毛単繊維上での水滴写真

が通常撥水平面上でよく観察されるclamshell型をしている。この形状から表面は撥水性であることがわかるが、接触角の定量化を試みたところ平均接触角は81°となる。羊毛繊維と同様に取り扱われている絹やナイロンはこのような撥水性は示さない。そのため、絹かナイロンでは染料は繊維表面全体から繊維内部に浸透するものと考えられている。では、羊毛繊維では染料はどのような経路を伝って繊維内部に浸透・拡散していくのかであろうか。

## 4. 染料の繊維内部への浸透挙動[5]

### 4.1 繊維表面での初期浸透経路

繊維内に侵入する浸透経路を知るためにさまざまな方法が試されてきたが、ここでは、最も簡単な例を図6に示す。この図は染料(Orange II)溶液の浸透の様子を光学顕微鏡下で観察した時の写真である。この写真ではCu細胞エッジ(図中の凸印の部分)が赤く着色しており、染料溶液がCu細胞接合域から内部(End-Cu成分)へ浸透している様子を伺わせる。このようなCu細胞エッジが着色する現象は、蛍光染料でマークした界面活性剤の初期吸着においても観察されている。すなわち、Cu細胞表面は撥水性であるが、Cu細胞接合域が導水口として、CMCが導水管としての役割を果たし、かつ、染料の初期浸透経路の役割も果

たしていることになる。

このような観察結果から、染料の初期浸透過程については細胞間拡散説が主流となっているが、その様子を図7に模式的に示した。なお、Cu細胞への初期浸透域はEnd-Cuであるが、End-CuにはCMCから $\beta$ 層を透過して浸透する経路と直接Cu細胞エッジから浸透する経路が考えられている。

#### 4.2 CMCの浸透制御機能

CMCは羊毛繊維の構成組織で唯一連続した相を形成している。したがって、CMCに水溶性物質が浸透すると、この連続層を伝って繊維全体に拡散していくことは容易に想像できる。しかし、CMCの繊維に占める割合は低く、染色が完了するにはCuおよびCx細胞に浸透・拡散する必要がある。この組織は既に述べたように非ケラチンタンパク質を主成分とする $\delta$ -層と脂質層である $\beta$ -層から構成されており、各細胞表面は疎水性膜である $\beta$ -層に覆われており、各細胞に水が浸透するにはこの膜を透過する必要がある。すなわち、ケラチン繊維の組織成分である各細胞に水が浸透するためには、2つの経路(1)CMCへの浸透と(2)各細胞の脂質膜の透過を経なければならないことになる。

そこで、まず、CMCの構成組織である $\delta$ -層と $\beta$ -層が水の浸透にどのような役割を果たしているかについて、羊毛繊維の水分保持率の変化から述べる。

羊毛繊維を有機酸や有機溶媒で処理すると、繊維に含まれる遊離脂質や非ケラチンタンパク質が抽出されるが、この際 $\delta$ -層と $\beta$ -層の構成成分の一部である遊離脂質や非ケラチンタンパクも抽出され、CMCの構造が崩れることが報告され

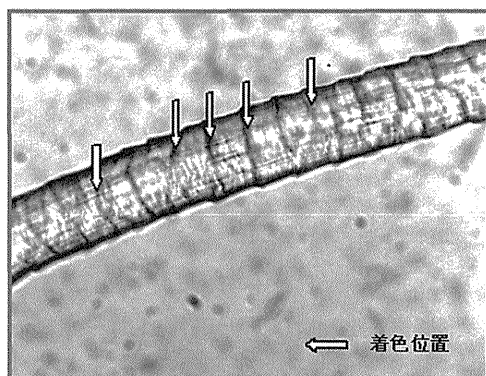


図6 未処理繊維への染料水溶液の浸透

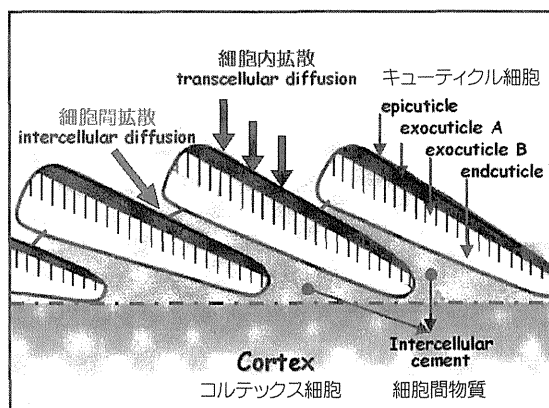


図7 繊維表面層での染料の浸透模式図

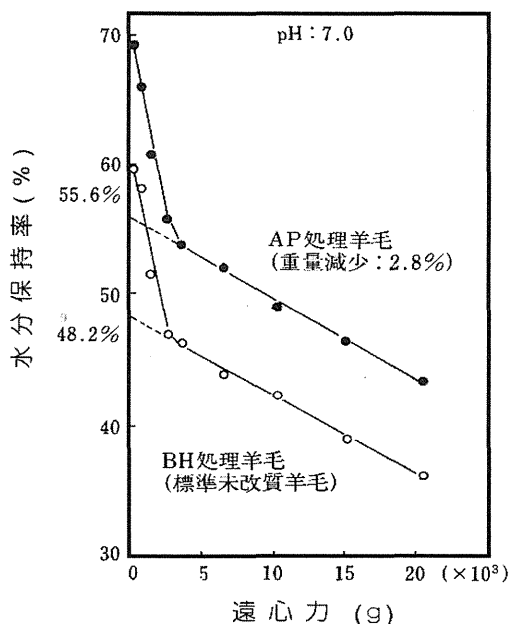


図8 溶剤処理羊毛における水分保持率

ている[6]. 図8はt-ブタノール・ヘプタン処理(BH処理)羊毛繊維と50%n-ブロパノール水溶液処理(AP処理)羊毛繊維に対する各遠心力場における水分保持率を表したものである[7]. ここで, BH処理羊毛繊維は繊維表面の不純物のみが除去され, CMCの構造には影響していないと考えられている羊毛である. 一方, AP処理羊毛繊維は約2.8%重量減少し, CMCの構造がかなり乱れた羊毛である.

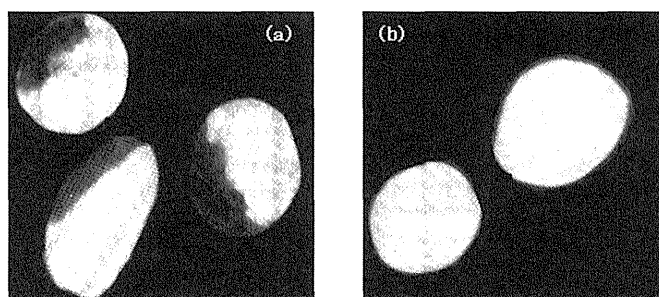
それぞれの水分保持率を比較したところ, AP処理羊毛繊維の水分保持率が約7~8%高い値を示していることがわかる. すなわち, わずか数%の成分が抽出されたことによるCMCの構造変化が, CMC内での水収着部構成成分の緻密度の低下を招き, CMC容積(あるいは収着表面積)を約15%近く増大させていることになる. このことを言い換えると,  $\delta$ -層と $\beta$ -層の複合体はCMC内での水収着領域を最小限に抑えるように作用し, かつ各細胞内への水の浸透を抑制する浸透制御機能を果たしているといえる.

今述べたように水の浸透を抑制する浸透制御機能を有するCMC内を染料は拡散するが, さらには繊維本体であるコルテックス細胞内に拡散することになる.

### 4.3 コルテックス細胞への浸透

ここで, まずコルテックス細胞に染料が浸透吸着している様子を, 一般的な水系で染色した繊維の断面を観察した写真を図9(a)および(b)に示した[8].

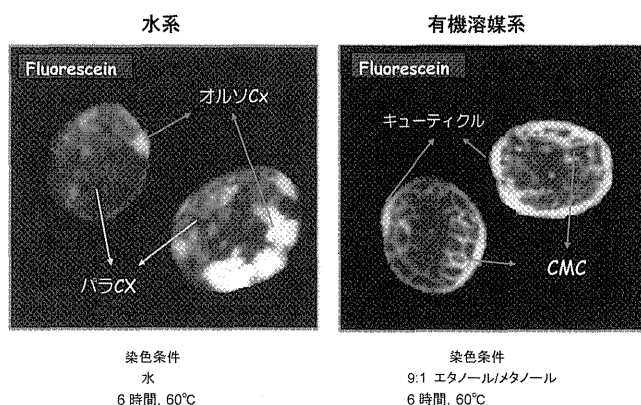
図(a)は, Rhodamine B水溶液(pH調整, 助剤無添加)により60℃で10分間染色したメリノ羊毛繊維サンプル断面の蛍光顕微鏡写真であり, (b)は同条件で3時間染色した繊維(染着量:繊維重量の2%)の顕微鏡写真である. この図から, 短時間染色では明らかにオルソ-Cxが均一に染色されているのに対し, パラ-Cxではほとんど蛍光が見られない(このような染色を示差染色という). ところが, 3時間染色したサンプルの顕微鏡像では, パラ-Cxも染着され全体が均一に染色されている. しかし, この図では, CMCを拡散経路として染着している様子は明確ではな



(a) Rhodamine B水溶液, 60℃, 10分間処理

(b) Rhodamine B水溶液, 60℃, 3時間処理

図9 Rhodamine B水溶液処理した羊毛繊維断面の蛍光顕微鏡写真



染色条件  
水  
6時間, 60℃

染色条件  
9:1 エタノール/メタノール  
6時間, 60℃

図10 水系および有機溶媒系によるFluorescein吸着処理した羊毛繊維断面の蛍光顕微鏡写真

く、染料の浸透経路を特定することができない。

このように、水系からの染色では染料の拡散経路の特定は難しいが、染浴媒体を変えた場合、少し事情が異なるようである。その例を図10に示した[9]。

これらの写真は、Fluoresceinを用い水系で染色した場合と9:1エタノール/メタノール系で染色した場合との染色繊維断面の蛍光顕微鏡写真である。水系での写真では、図9と同様にCxレベルでの示差染色が見られたのに対し、有機溶媒系での写真では、さらに細かい組織成分、特にCMCのみに染料が局在化している様子、すなわち、染料が優先的に浸透・拡散している様子が観察される。

さらに、この場合、オルソ-Cxとパラ-Cxとの差がほとんど見られず、繊維表面から繊維内部にはほぼ同じ程度浸透していることがわかる。

有機溶媒系での写真で見られた現象は、エタノール/メタノール混合溶媒が浸透拡散した領域のみに染料が拡散吸着していると解釈してしまいがちであるが、アルコールはCx細胞内にも浸透しており、この現象はあくまでもアルコールが浸透した部位の膨潤度とその基質環境に対する染料の親和性により決定される現象であると解釈すべきである。

ここで、再度水系での写真を見直すと、オルソ-Cxとパラ-Cxとの差が、図9(a)の場合とかなり異なり、また、パラ-Cxを良く観察すると、有機溶媒系での写真のようにCMCらしき部分の蛍光が強いように見える。このことから、水系からの染色でもエタノール/メタノール系で染色した場合と同様にCMCを浸透経路としていると言えそうである。

したがって、図9に示した水系からの染色の様子は、「染料は均一に繊維内に侵入するのでなく、まずオルソ-Cx側のCMCに、遅れてパラ-Cx側のCMCに侵入し、その後、CMCに沿って拡散しながら、各細胞の $\beta$ -層を通過して細胞内部の非ケラチン質組織に拡散・染着している」と見ることができる。

## 5. 各細胞組織への浸透

ところで、実用的な染色方法で染色された時の染料の浸透経路が、これまで述べてきたような経路で染色されているのかであるが、実用の染料ではないがウラニルを配位させた染料を用いて、実用染色を行った各染色時間毎の染料の染着サイトを透過電子顕微鏡で観察した結果が報告されている[10]。この報告での顕微鏡写真を分かりやすく並び換えたものが図11である。

透過電子顕微鏡は試料内部の電子密度の違いを読み取っており、写真では電子密度が高い部分が濃く写っている。用いた含金染料に含まれるウラニルは羊毛構成元素である水素や炭素に比べると電子密度が高く、染料が存在する部位は存在しない部位に比べて濃く見える。まず、染色時間5分の写真(上)は繊維外層部分を撮影したものであるが、CMCとEnd-Cu部分が黒く濃く見えており、この部分に染料が存在していることがわかる。また、もう一枚の染色時間5分の写真はCx細胞内部を撮影したものであるが、黒く見えている組織は細胞核残渣であり、CMCを通りこの部位まで浸透拡散していることがわかる。この写真はこれまで述べたCMCが繊維内部への浸透経路の役割を果たしているとした見解を支



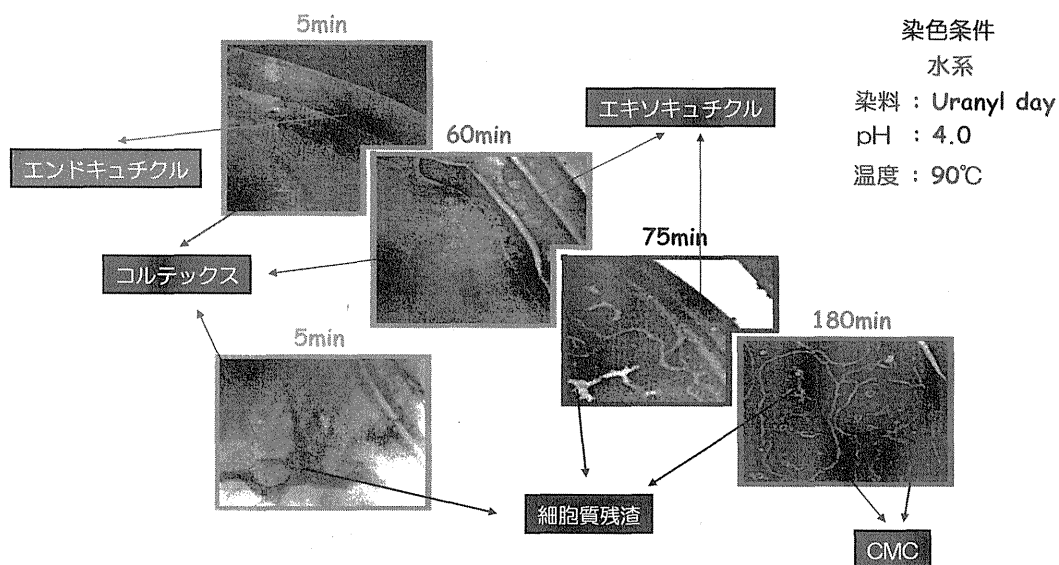


図11 実用染色条件下での含金(ウラニル)酸性染料染色羊毛繊維の透過電子顕微鏡写真

持する結果である。

次に60分染色した試料(繊維外層部分)では、Exo-Cu部分の方がEnd-Cu部分よりも濃く写っておりエンドからエキソに染料が移行(拡散)していることが伺える。また、CMC域も白く染料が全く存在していないと考えることができる。さらに、長時間染色(75分および180分)した試料では、60分染色試料での現象がより明確になり、5分染色で染料が存在していた組織は周りの組織に比べすべて白く写り、染料が存在せず他のCx構成組織に染料が拡散吸着していることがわかる。この現象は、長時間染色することにより染料は親水性組織からより疎水性の高い組織に拡散していくことを示す現象である。この現象は実用染色において経験的に知られている知見と一致するものであり、このことが堅牢性の高い実用的な染色物が得られる本質であると言える。

## 6. おわりに

染色は有史以来行われてきたが、この間「染料がどのように繊維の中に浸透していくのか」は技術者のみならず一般の人たちにとっても興味深い現象である。そのため、これまで染色挙動を目で見ることができればとの思いで多くの研究者が努力してきた。その結果、現在では染料が繊維内に浸透拡散の様子を見ることができるようになってきた。本拙稿では羊毛繊維を取りあげ、これまで報告されてきた結果の一部を紹介しながら、羊毛繊維独特の階層構造がもたらす特異な浸透挙動について解説した。この解説で染料が羊毛繊維内部の組織に拡散していく様子はイメージしてもらえんものと思われるが、羊毛繊維は自然が創造した繊維であり、染料の浸透拡散挙動にも未だに不明な点も多く残されている。例えば、Cx細胞を構成しているマトリックス/ミクロフィブリル構造内への染料の浸透経路および吸着部位については未だに明確な説明はなされていない。また、細胞の原形質膜

にあたる  $\beta$ -層の染料の透過機構についても詳しいことは不明であり、より精巧な機構が働いているものと想像される。今後、詳しい染料の浸透・拡散・吸着挙動がより精密な分析を可能とする技術の発展とともに明らかにされていくことを期待したい。

#### 文献

1. 繊維応用技術研究会編 上甲恭平「染色って何？－易しい染色の科学－」繊維社，大阪（2012）。
2. E.S.Asquith編「天然タンパク質繊維の化学」(翻訳)，羊毛技術書刊行委員会，31-78（1994）。
3. 新井幸三，上甲恭平，長澤則夫，第20回繊維応用技術研究会資料集，22（2003）。
4. 上甲恭平，古賀城一，繊維学会誌，44, 46（1988）。
5. 上甲恭平「最新の毛髪科学，第3章ケラチン繊維の構造と染色性」フレグランスジャーナル社，東京，（2003）。
6. J.D.Leeder, D.B.Bishop and L.N.Jones, Text. Res. J., 53, 402（1983）。
7. K.Joko, J.Koga, Seni-gakkaishi, 48, 120（1992）。
8. V.Sideris, L.A.Holt and I.H.Leaver, J. S. D. C., 106, 131（1990）。
9. V.Sideris, I.H.Leaver, L.A.Holt and L.N.Jones, J. S. D. C., 108, 436（1992）。
10. J.D.Leeder, J.A.Rippon, F.E.Rothery, and I.W.Stapleton, 7th. Internat. Wool Res. Conf., Tokyo, Vol.5, 99（1985）。