

令和元年6月10日現在

機関番号：10102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04472

研究課題名(和文)土を利用した環境負荷の少ない家庭科洗濯・染色教材の開発

研究課題名(英文) Development of home economics washing and dyeing teaching materials with low environmental load using clay pigment

研究代表者

小松 恵美子 (Komatsu, Emiko)

北海道教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：70550408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：土と水だけで布を染める方法について研究を行った。良い染色布を得るためには染色装置の機械力だけではなく、染色液への浸漬時間も重要であることが確認された。染めた布に付着した土の量(XRF分析値)と布の色の濃さ(K/S値)は正比例していることがわかったため、布の色を測るだけで土の付着量を割り出す方法(検量線)を提案した。土と布の付着-脱落現象には土と繊維の化学的性質、形状、布の糸の太さや密度等も大きく影響することが推測された。

また、赤い土の染色布は色が鮮やかで、洗濯による汚れの落ち方が目で見てわかりやすいため、家庭科授業の洗濯教材に適すと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

土が繊維に付着する条件を調べると、付着しない条件も同時に明らかになる。つまり、洗剤を使わずに水と力だけで土汚れを落とす条件の解明も進展する。土粒子の付着・脱落現象の原理の概要がつかめれば、理にかなった最適な洗濯・染色条件を明らかにすることにつながる。本研究の成果も、洗濯・染色の方法と効果について物理化学的現象の原理と結びつけて科学的に学べる家庭科の実験・実習教材を提案する研究への足がかりとなるものである。さらに、北海道剣淵町で採取される陶芸用の剣淵粘土を布の染色に利用できる可能性がでてきたことも大きな成果である。

研究成果の概要(英文)：I researched how to dye cloth with clay pigment and water only. It was confirmed that not only the mechanical power of the dyeing apparatus but also the immersion time in the dyeing solution is important in order to obtain a good dyed fabric. It was found that the amounts of clay pigment adhere to the dyed fabric (XRF analysis value) and the color intensity of the fabric (K / S value) was in direct proportion. Therefore, we proposed a method (calibration curve) to determine the amount of clay pigment adhesion simply by measuring the color of the cloth. It was suggested that the clay pigment and fabric chemistry, the shape, and the thickness and density of the fabric greatly influence the clay pigment and fabric adsorption-desorption phenomena.

In addition, it is thought that the red clay pigment dyed cloth is bright in color, and it is easy to see how the stains are washed off, so it is considered to be suitable as a teaching material for home economics classes.

研究分野：染色・洗浄化学

キーワード：染色 機械力 土粒子 剣淵粘土 染色堅牢度 洗濯 家庭科 教材

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

日本の家庭洗濯に大きな変化が起こっていた。性質や特徴が多様化した衣料用洗剤の新商品が次々に開発され、洗剤の主流は粉末弱アルカリ性洗剤から液体中性洗剤に変わっていった。洗濯物の量に関係なくゼリーキューブを1個入れるだけの洗剤も市販された。この急激な変化に対して、家庭科教科書は洗濯に関する記述が追いついていない部分があり、学校現場での混乱が懸念されていた。洗濯に必要な要素は3つあり、それは水・機械力・洗剤である。しかし洗剤の効果のみが宣伝等で強調される傾向があった。家庭科の授業において、洗濯は3要素が適切に作用して汚れが落ちることを教える重要性が高まっていた。

水と機械力だけで汚れが落とせる体験をすることは、洗剤を使わない環境負荷の少ない洗濯の実践につながる。初めて洗濯を学習する小学校家庭科では、水と機械力の作用を学ぶために、落ちやすい汚れを水で手洗いする実習教材から始めるのが適している。汚れには児童にとって日常的な土汚れが良く用いられるが、水で落ちやすい粗大粒子と落ちにくい微粒子が混在しており、実習が上手くいかない場合がある。学校現場で家庭科教員が求めているのは(1)身の回りの用具で(2)簡単で短時間に(3)明確な結果が得られ(4)驚きや納得をもたらす実験・実習教材である。この要望に応えるためには、手洗い実習に適した土の汚染布をつくり、その洗濯条件を解明して、教材を開発する必要があった。

一方、研究代表者は落ちにくい汚れという土の特徴にも着目していた。土汚れから土染色に発想を転換して、土を利用した環境負荷の少ない染色教材を開発できるのではないかと考えていた。それは、土微粒子汚れの落ちにくさを染色へ応用して、土で直接布を染めるという染色法であった。土は水不溶性なので濾過して回収できるため、一般的な染色法に比べ環境負荷も少ない。教材化のためには染色布の堅牢性が重要だと考えられ、土粒子と繊維の結合力について、洗濯教材と同様に物理化学的解明が必要であった。

### 2. 研究の目的

本研究計画では、落ちにくい汚れである土に着目し、土を利用した環境負荷の少ない洗濯・染色教材の開発を提案する。土(粒子)が布(繊維)に付着・脱落する現象について、界面活性剤は使用せずに、水と力(機械力)、土や布の組成や構造といった物理化学的な観点から分析を行う。脱落しやすい条件および付着しやすい条件の解明を進め、土を落とすための洗濯条件と、土で染めるための染色条件の両者の確立を目指す。

土粒子が繊維に付着する条件を調べて行くと、付着しない(脱落する)条件も同時に明らかになって行く。すなわち、洗剤を使わずに水と力だけで土汚れを落とす条件の解明も進展する。土粒子の付着・脱落現象の原理の概要がつかめれば、理にかなった最適な洗濯・染色条件を明らかにすることができるかと予想している。最適条件を明らかにできれば、それを土台として、洗濯・染色の方法と効果について物理化学的現象の原理と結びつけて科学的に学べる家庭科の実験・実習教材を提案する研究への足がかりとなる。

### 3. 研究の方法

本研究では以下の研究項目を立てて検討を行った。

- (1) 布に対する土粒子の脱落・付着を促進する処理条件の影響の検討
- (2) 布に対する脱落・付着を促進する土粒子の組成と形態の影響の検討
- (3) 土粒子の脱落・付着を促進する繊維の組成と構造の影響の検討
- (4) 土粒子の脱落・付着を促進する布の構造の影響の検討
- (5) 土粒子の脱落を促進する諸条件の解明および最適洗濯条件の決定
- (6) 土粒子の付着を促進する諸条件の解明および最適染色条件の決定
- (7) 小中高を対象とした家庭科洗濯および染色学習の実験・実習教材の提案
- (8) 小中高における提案教材の授業実践と改善

### 4. 研究成果

- (1) 布に対する土粒子の脱落・付着を促進する処理条件の影響の検討
- (3) 土粒子の脱落・付着を促進する繊維の組成と構造の影響の検討

この2つの研究項目に関しては「緩衝液種と pH の影響」「繊維種と染色性(K/S 値による検量線の検討)」「機械力の影響」について研究を進めることができた。

#### i) 緩衝液種と pH の影響

土顔料には、天然土由来である赤色土顔料の Rouge Ercolano(以下 Rouge)を低濃度で用いて、ナイロン・PET・キュブラ・絹の土顔料染色について研究を進めた。Carmody 緩衝液による pH 依存性は、pH4 で色の良い再現性と安定性が得られたが、弱アルカリ性になるにつれて付着量が減少した。一方、NaOH 緩衝液を用いた pH13 では多量の付着が見られたため、緩衝液をリン酸三ナトリウムに変えて比較した結果、リン酸三ナトリウム緩衝液中では付着しないことがわかった。染色布の蛍光 X 線による元素分析(以下 XRF)では、NaOH 緩衝液で染色処理した染色布では、すべての繊維で土顔料由来の Ca が多く検出された。SEM 観察の結果、リン酸三ナトリウム緩衝液で染色処理した布では粒子は見当たらなかったが、NaOH 緩衝液では多量の粒子付着が見られた。特にキュブラと絹では、他の布ではみられない形の揃った粒子が多数付着していた。光学顕微鏡で観察するとこの粒子は透明で、周りに Rouge

とみられる赤色の微粒子が付着している様子が観察されたため、Ca は透明な粒子に含まれていて Rouge 粒子と繊維の仲立ちをしている可能性が考えられた。

さらに、リン酸三ナトリウム緩衝液と NaOH 緩衝液を用いて、染色布を振盪すすぎ処理し、色差計で測色して土顔料の脱落状態を比較した。その結果、色の濃さに対応する K/S 値は、キュプラ・絹ともにどちらの緩衝液中でもすすぎ前に比べて約 30%減少した。しかしながら目視では布の色は十分残っており、さらに SEM でも多量の粒子が残留している様子が観察された。

#### ii) 繊維種と染色性 (K/S 値による検量線の検討)

XRF 分析によって得られる検出元素の計算強度値は、試料表面の元素濃度を推定するのに有効である。しかし測定前に専用容器に試料を充填する等の準備が必要であり、また蛍光 X 線を試料に照射するため測定後の試料布は黄変し、同一試料での再測定は難しかった。それに対して、本研究で使用している色差計は測定試料を直接測ることができ、またダメージもほとんど無いため、測定後の試料を他の用途に利用することも可能であった。もし XRF による分析値と色差計による測色値に相関があるならば、検量線を作成できる可能性がある。検量線を作成できれば、その後は染色布を色差計で測色するだけで付着した鉱物の量を算出でき、研究のスピードアップにつながる。

そこで上記 i) と同条件で染色処理した布について、XRF 分析と色差計計測を行い、XRF 検出元素の計算強度値と測色値との間に相関があるか調べた。

染色布の K/S 値と Fe 計算強度値には、良好な正の相関があることがわかった。一方、染色布の赤味を示す  $a^*$  値は、Fe 計算強度値が低い範囲 (4 kcps 未満) では Fe 量に比例した増加がみられたが、8 kcps を超えると増

加割合は小さくなり、相関が悪くなった。したがって、測色値から Fe 付着量を判断する場合には K/S 値が適していることがわかった。

Fe 計算強度値と K/S 値から各布の相関係数を求めた。絹布 0.99、キュプラ布 0.89、ナイロン布 0.96、PET 布 0.98 となり、良好な回帰直線が得られたため、K/S 値を測るだけで Fe 付着量が比較可能な検量線に使用できる可能性が出てきた。さらに 4 繊維全試料のグラフを作り、各繊維布の傾向を調べた (図 1)。その結果、PET 布とキュプラ布は Fe 計算強度値 4 kcps とほぼ等しいにもかかわらず K/S 値に差が見られたため、SEM 観察したところ、粒子の付着状態に違いがあり、それが K/S 値に影響していることが考えられた。

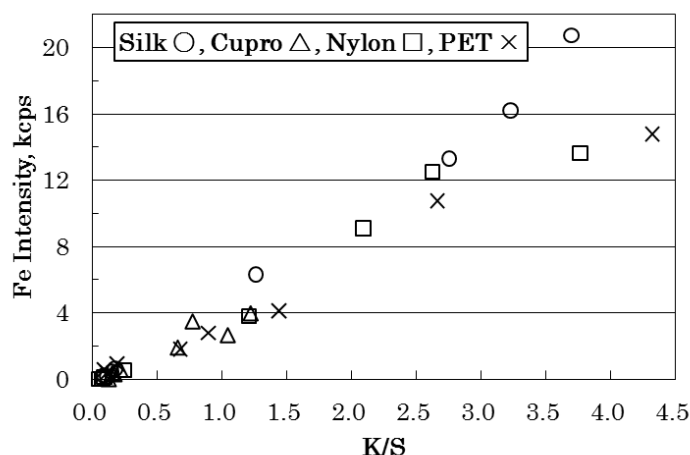


図 1. 土顔料処理布の Fe 検出値と K/S

#### iii) 機械力の影響

水中における布への粒子付着には機械力が大きく関わっている。布が染色装置から受ける機械力の影響を調べるため、機械力の指標となるデンマーク技術研究所 (D.T.I) 法に基づいた MA 値を用いた機械力の数値化を目的として、機械力測定実験を行った。またここでは、地域の特性を活かした研究として、北海道剣淵町で採取される陶芸用粘土である剣淵粘土を、染色用土顔料として用いることの検討も行った。

実験の結果、処理時間と MA 値には正の相関があり、水平振とう処理よりも垂直振とう処理の方が MA 値は高くなることがわかった。MA 値が同程度の水平振とう 3 時間処理と垂直振とう 3 分間処理で、剣淵粘土を用いた綿布染色を行い比較した結果、水平振とう 3 時間処理の方が目視と K/S 値ともに高い評価となった。染色液中への浸漬時間が長いと綿繊維の膨潤が進み、水分子と共に土顔料粒子もより内部の繊維間隙に入り込んで、付着量が増大したと考えられた。このことから、良好な染色布を得るためには機械力だけではなく、浸漬時間の確保も重要であることが改めて確認された。

#### (2) 布に対する脱落・付着を促進する土粒子の組成と形態の影響の検討

剣淵粘土を使用し研究を進めたが、剣淵粘土は黄色い土であり、染色布の色が薄いことが第一の課題であった。そこで剣淵粘土の顕色化を検討したところ、焼成により赤味を帯びた色に

なることがわかり、最適焼成条件は 800 の電気炉で 0.5 時間と決定した。焼成粘土の XRF 分析から、主成分は多い順にケイ素、アルミニウム、鉄であることがわかり、その他にはカリウム、チタン、マグネシウム等が含まれていた。

焼成粘土で染色したナイロン染色布および PET 染色布は土の付着量が少なく、繊維表面よりも繊維間隙への細かい粒子の付着が見受けられた。キュプラ染色布は、土が多く付着している部分とそうでない部分があり、色ムラの大きさに関与していると考えられた。絹染色布は、付着している粒子に大きなものは見受けられず、細かいものがただらに付着していた。綿染色布は付着している粒子の大きさがバラバラであった。綿染色布を XRF 分析した結果、焼成粘土粉体とほぼ同じ組成比で、鉱物種が付着していることがわかった。

#### (4) 土粒子の脱落・付着を促進する布の構造の影響の検討

マーセル化処理した綿布と未処理の綿布を Rouge 土顔料で染色処理し、処理布表面の SEM 観察を行い、綿繊維のマーセル化処理が土顔料粒子の付着挙動へ与える影響を調べた。はじめに染色処理前の白布の SEM 観察を行い、マーセル化の有無による綿繊維の形状を比較した。マーセル化されていない布では、綿繊維は扁平で、中央部が凹んでおり、繊維軸方向によじれている形状が確認された。一方、マーセル化された布の綿繊維は円柱状で、よじれもほぼ消失しており、マーセル化により綿繊維が膨潤した形状に変化していることが確認された。

染色処理布の SEM 観察では、土顔料粒子が綿繊維の表面に付着している様子が確認された。マーセル化されていない布では、布表面に露出している綿繊維の扁平な片面に多量の粒子が凝集して付着していたが、奥まった位置にある繊維への付着は少なかった。一方マーセル化された布では、土顔料粒子は凝集せず、円柱状の綿繊維表面にまんべんなく点在しており、さらに繊維間隙の奥に見える繊維にも粒子が付着している様子が観察された。以上の結果からマーセル化綿は、土顔料の凝集付着が起こりにくく、粒子が繊維表面に均質に付着しやすいため、色ムラの少ない染色処理布が得られることがわかった。

#### (5) 土粒子の脱落を促進する諸条件の解明および最適洗濯条件の決定

#### (6) 土粒子の付着を促進する諸条件の解明および最適染色条件の決定

この 2 つの研究項目では、ゼータ電位に着目した。一般的に水中において物質表面は負に帯電し、その表面電位としてゼータ電位が測定される。ゼータ電位の電荷が大きいほど物質間の電気的斥力も大きくなると考えられる。そのため、土顔料染色布の粒子付着量と、土粒子および各繊維白布のゼータ電位との間に、正または負の相関傾向が見られる可能性がある。

そこで、本研究で使用した土粒子と布のゼータ電位を測定した。その結果、布のゼータ電位はキュプラ、ナイロン、絹、マーセル化綿、未マーセル化綿、PET の順に負の電荷が大きくなった。ゼータ電位の値は PET が -22mV、他の布は -11mV 以上であった。しかしながら、このゼータ電位の順位は、各布を Rouge で染色処理した場合の付着挙動とは必ずしも一致しなかった。

したがって今回の実験条件下では、土粒子の脱着現象へはゼータ電位だけでなく、土と繊維の化学的性質、形状、布の糸の太さや密度等も大きく影響するのではないかと推測された。

#### (7) 小中高を対象とした家庭科洗濯および染色学習の実験・実習教材の提案

Rouge 土顔料は、鮮やかな赤色の土顔料である。Rouge 土顔料で染色処理した布と、市販の湿式人工汚染布で洗浄実験を行い、Rouge 染色布を洗濯実験用の簡易土顔料汚染布として活用する可能性について検討した。その結果、Rouge 染色布は湿式人工汚染布よりも色が鮮やかであるため、洗浄後の退色の程度が目視でわかりやすく、湿式人工汚染布と同等の洗浄率も得られることがわかった。また、現在市販されている一般的な人工汚染布には無機成分および有機成分が多種含まれているのに対して、Rouge 染色布に含まれているのは土顔料粒子のみであるため、純粋な土(泥)汚れモデル汚染布として、差別化を図ることができると考えられた。

#### (8) 小中高における提案教材の授業実践と改善

教材として簡易土顔料汚染布を提案することはできたが、小中高での授業実践まで研究を進めることはできなかった。今後も研究を継続して、学校現場における洗浄実験などに使用する際の実験方法、および条件について検討していく必要がある。

### 5. 主な発表論文等

#### 〔雑誌論文〕(計 1 件)

小松恵美子・田澤紫野、色土を用いた家庭科洗濯実験用人工汚染布の提案、北海道教育大学紀要(自然科学編) 68 巻 2 号 69-74、2018 年

#### 〔学会発表〕(計 13 件)

小松恵美子・田澤紫野・森田みゆき、綿布及びマーセル化綿布に対する天然由来土顔料の付着挙動、日本油化学会洗浄・洗剤部門第 50 回洗浄に関するシンポジウム、2018 年

小松恵美子・熱海春奈・田澤紫野・森田みゆき、機械作用を評価した 2 種の振とう機を用いた染色実験、日本家政学会第 70 回大会研究発表会、2018 年

田澤紫野・小松恵美子・森田みゆき、天然由来土顔料分散液で処理した布の鉱物検出量と粒子付着状態、化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会、2018 年  
田澤紫野・小松恵美子・森田みゆき、蛍光 X 線分析と測色による土顔料処理布の解析 ナイロン、PET、キュプラ、絹処理布の比較、日本家政学会 東北・北海道支部第 61 回研究発表会、2017 年  
小松恵美子・熱海春奈・森田みゆき、剣淵粘土を用いた綿染色布における染色装置の影響 MA 値が同程度の水平振盪と垂直振盪の比較、日本家政学会 東北・北海道支部第 61 回研究発表会、2017 年  
小松恵美子・熱海春奈・森田みゆき、MA 値を応用した染色装置機械力の評価の検討、日本家政学会第 69 回大会研究発表会、2017 年  
小松恵美子・田澤紫野・森田みゆき・岡村聡、蛍光 X 線分析を用いた天然由来土顔料処理布の鉱物元素定量法の検討 処理布の測色値との相関から、日本分析化学会第 65 年会、2016 年  
小松恵美子・田澤紫野・森田みゆき・岡村聡、低濃度土顔料分散緩衝液処理布の測色値解析、平成 28 年度繊維学会年次大会研究発表会、2016 年  
田澤紫野・小松恵美子・森田みゆき、低濃度土顔料染色布の洗浄試験用汚染布としての利用の可能性の検討、日本家政学会第 68 回大会研究発表会、2016 年  
熱海春奈・小松恵美子・森田みゆき、剣淵粘土染色布の SEM による表面分析、日本家政学会第 68 回大会研究発表会、2016 年  
田澤紫野・小松恵美子・岡村聡・森田みゆき、簡易土顔料汚染布の提案 低濃度土顔料分散緩衝液処理布の堅ろう性評価、化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会、2016 年  
熱海春奈・小松恵美子・岡村聡・森田みゆき、剣淵粘土処理布の XRF 分析、化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会、2016 年  
田澤紫野・小松恵美子・岡村聡・森田みゆき、低濃度土顔料分散液染色布への緩衝液種の影響、平成 27 年度繊維学会秋季大会研究発表会、2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。