

工芸染色用酸性染料の配合染色における 色の発現と染色堅ろう度

初田清香・下村久美子・小ノ澤治子

The Color Development and Color Fastness in Mixture Dyeing of the Acid Dye
for Craft Dyeing

Sayaka HATSUDA, Kumiko SHIMOMURA and Haruko ONOZAWA

In dyeing craft fabrics, mixture dyeing often fails to develop the desired colors. Interactions between the mixed dyes, and between dyes and substrate polymers hamper the color development and uniformity. This study reports on how the colors on silk and nylon fabrics develop when two commercially available acid dyes are mixed and used.

In the absorption spectrum of the solution of the acid dyes mixed, the reflectance spectra of the dyed fabrics, and the color differences of the dyed fabrics, were measured to find the reasons for the failure. The fastness to light of the dyed fabrics was also measured.

As a result, several important points to be noted in dyeing were shown.

Key words: craft dye (工芸染色), acid dye (酸性染料), mixture dyeing (配合染色), color fastness to light (耐光堅ろう度)

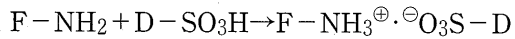
1. 緒 言

染色, 特に配合染色での染め上がりの色は染料と繊維, 及び染料間の相互作用により, 単純な計算どおりには染着しない複雑な系である。近年, 染色業界ではコンピューターカラーマッチング (CCM) の技術が導入され, 配合染色の有効な手段となってきた^{1) 2) 3)}。しかし, 配合染色の研究は, 繊維と染料・助剤などの相互作用が問題となることから, それぞれの場面で現在も続けられている⁴⁾。特に工芸染色の作品制作にあたっては, 機械に頼ることなく自分で染料を配合し, 思い通りの色を出すことが必要とされる。そこで, 使用する染料の特性をあらかじめ知り, その知識をいかすことができれば, より早く目的の色を出すことができると考える。以上の点から, 配合染色した場合の使用染料によ

る色の発現特性を調べることを目的として, 工芸染色用に市販されている酸性染料を用いて配合染色を行い, 分光反射率計と色差計を使用して染料の分光特性・染着率・染色布の染着状態について検討を加えた。酸性染料は, 水に可溶で, 染料イオンがアニオン性を示す染料の中で, 分子量が小さく, 絹, 羊毛, ナイロンなどのポリアミド繊維に対して酸性条件下で親和性があり, セルロース繊維に対しては親和性の小さいものである⁵⁾。また, 酸性染料 (1862年) は塩基性染料 (1856年) に次いで古い歴史があり, 絹, 羊毛, ナイロン繊維用に, また皮革など種々の用途に適応する染料が開発されたため, カラーインデックスでも最も品目数が多い染料である。特に羊毛や絹のような動物繊維の染色に最も適した染料で, カラーバリエーションが豊富で発色が鮮やかなことから, 工芸染色において大変よく使われてい

る染料である。また、工業染色では使用上特に耐光性が必要であるが、配合染色すると堅ろう度が低下するとの報告もある⁶⁾ことから、染色布の染色堅ろう度も調べた。

なお、酸性染料のタンパク質繊維やナイロンの染色機構は、酸性浴中で以下のように繊維分子中のア



F: 繊維 D: 染料

ミノ基がカチオン化し、染料中のアニオン化されたスルホン基などとイオン結合することが主作用となって染色されるが、水素結合やファンデルワールス力などの結合も関与している。

2. 実験方法

(1) 使用染料

使用した染料は、せいわ工業染料（以下A染料）

24種とミムラセンリヨウ（以下B染料）39種である。これらの染料溶液の分光吸光度曲線を測定した結果、図1に示す通りA16のようにピーク（極大吸収波長位置）が1つの染料、A19のようにピークが2つの染料、またはB31のように明確なピークがあらわれない染料、の主に3種類の分光特性が認められた。これらの結果をもとに、配合染色には、①分光吸光度曲線のピークが1つの染料4種（A3金茶、A6赤、A11海老茶、A16青）と、②ピークが2つの染料4種（A4橙、A12紫、A19オリーブ、A21鶯）、及び③化学構造がわかっており、かつ分光吸光度曲線のピークが1つの染料3種（B2ポーラーエローR、B12ポーラーレッドBコンク、B19パテントブルーAF）を使用した。

図2は染料の最大吸収波長位置の $-\log T$ 値を示した結果である。この図の通り、染料濃度に対する吸光度値は一定ではないことがわかる。また、A染

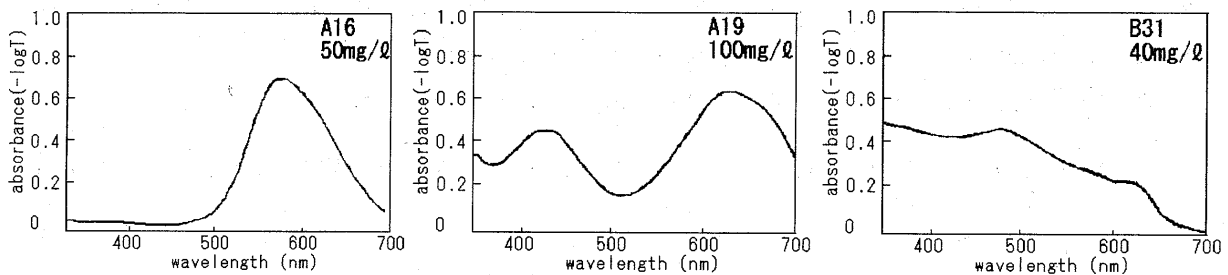


図1 単色染料の分光吸収曲線

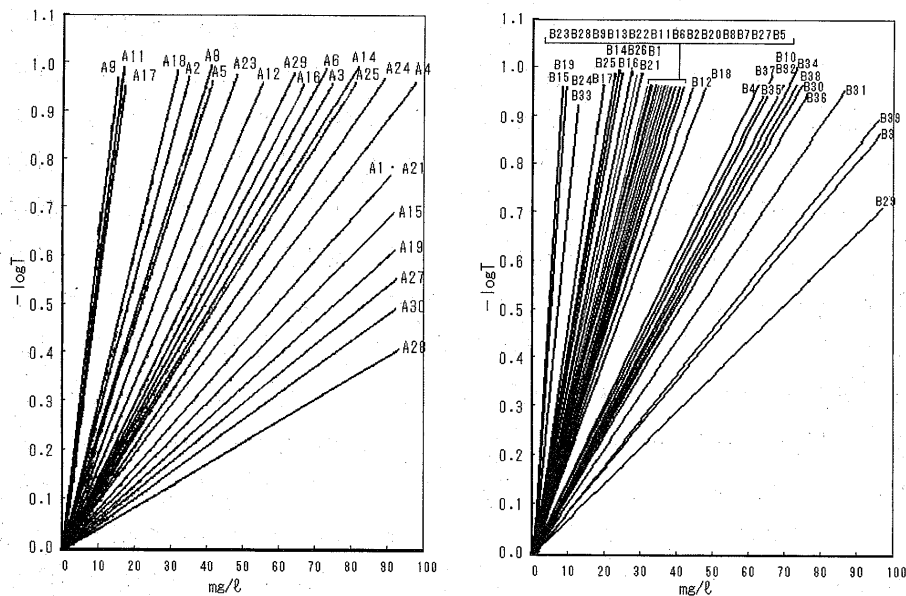


図2 最大吸収波長位置の $-\log T$

料とB染料の吸光度値を比較すると、A染料は染料濃度によってばらつきが認められるのに対して、B染料は相対的に $-\log T$ 値が高い。このことから、A染料は全体的にB染料よりも純度が低く、助剤が混入している可能性がある。これらの結果から、今回の配合染色を行うにあたっては、染料濃度が一定になるように染料の使用量を調整した。

(2) 使用繊維

繊維の種類によっても色の発現や染色堅ろう度も変化すると考えられることから、染色に用いた繊維は、JIS染色堅ろう度試験用添付白布の、絹(14目付)とナイロン(ナイロン6)を各2g(絹:約 7.5×23.5 cm, ナイロン:約 6.5×23.5 cm, 各2枚)である。なお、これらの繊維は60℃のイオン交換水で湯通しを行い、前処理後染色に用いた。

(3) 染色助剤

促染剤として酢酸(CH_3COOH 特級, 和光製)30%溶液を用いた。また、緩染剤として硫酸ナトリウム(Na_2SO_4 特級, 和光製)を使用した。

(4) 染浴の調整

染浴の調整は、染料及び助剤のストック液を用いて、各条件で配合割合を調整した。染色条件は表1、染料の配合の組み合わせは表2の通りである。また、染料の配合率は100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100とした。

表1 染色条件(%)

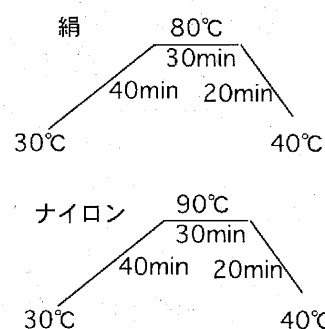
染料濃度	0.5	2	6
酢酸	1	2	5
硫酸ナトリウム	10	10	20

表2 染料の配合パターン

1	2	3	4
①同士の配合	①+②の配合 ピークが3つ になる場合	①+②の配合 ピークが2つ になる場合	③同士の配合
A3+A6 A3+A11 A3+A16 A6+A16 A11+A16	A3+A12 A6+A19 A6+A21 A11+A19 A11+A21 A16+A4	A3+A21 A6+A4 A16+A12 これらは2% のみ	B2+B12 B2+B19 B12+B19

(5) 染色方法

染色には12色高温高压染色試験機(NISSEN Colourpet 12)を使用した。この染色機はプログラムシートを作成後セットすると、自動的に染色温度と時間が制御される。また、染色中は染色用のポット内で常に一定速度で上下運動し、攪拌される状態となる。本実験では次のような条件を設定し、以下の条件でプログラムシートを作成して使用した。なお染色後は、水洗し、自然乾燥した。



(6) 染浴及び染色布の測色方法

染色前後の染浴の吸光度と染色布の分光反射率は、島津ダブルビーム自記分光光度計UV-3000(島津製作所製)を使用して、340~700nm間の吸光度及び分光反射率を測定した。さらに、染色布は、色差計Σ80(日本電色工業製)を用いてY, xy値を測定した。

(7) 耐光試験及び測色方法

耐光試験はフェードメーターU48(スガ試験機製)を使用し、ブルースケールの3級(15時間), 5級(60時間), 6級(125時間)がそれぞれ標準退色するまで照射した。試験布は所定の照射時間経過後、D65光源のもと、目視による等級判定を行い、さらに染色結果と同様に色差計Σ80(日本電色工業製)を使用し、Y, xy値, $L^*a^*b^*$ 値及び ΔE 値を求めた。

3. 結果及び考察

(1) 配合染色前の染料溶液の吸収曲線

図3は配合染色に使用した染色前の染料溶液の吸収曲線である。配合パターン1と4の場合は、A3+A11, A11+A16のようにピークの波長位置が移動するが1つの大きなピークになったものと、A3

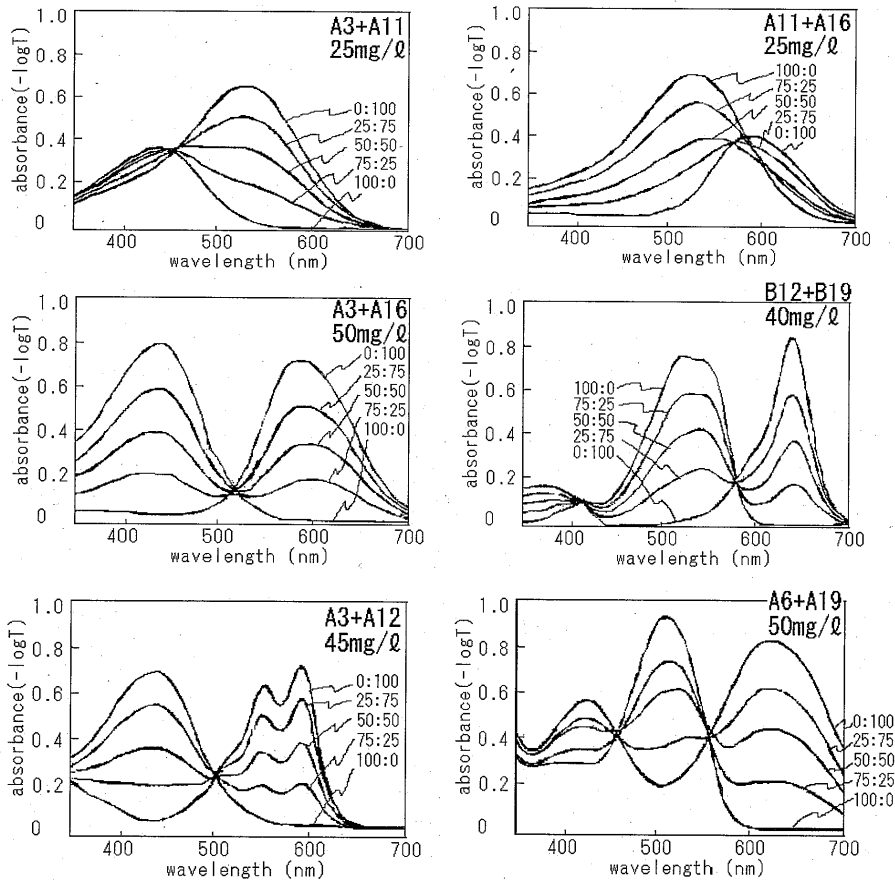


図3 配合染色 染色前の染料溶液の分光吸収曲線

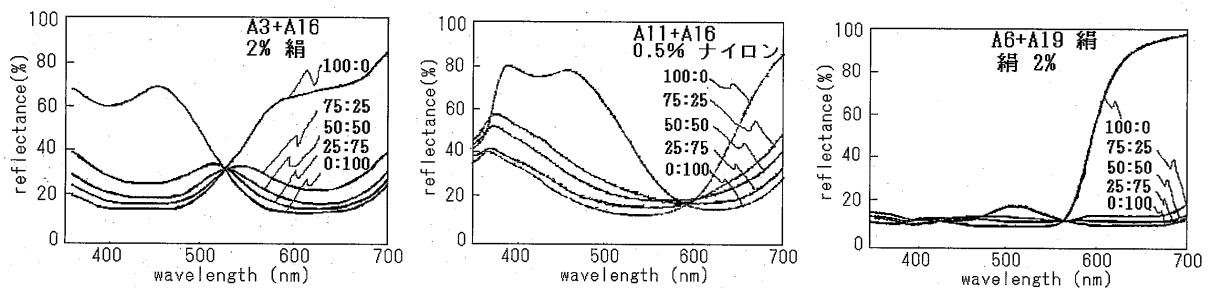


図4 配合染色布の分光反射率曲線

+ A16, B12+B19のように2色配合することによりピークが2つあらわれるものがある。また、配合パターン2ではA3+A12のように2つのピークと1つのピークが重なり、全体で3つのピークがあらわれる組み合わせと、A6+A19のように2つのピークと1つのピークが配合割合の違いで2つまたは3つのピークとなる組み合わせがあった。

これらの結果から吸光度曲線は、配合パターン、染料の配合割合によって、主に3種の特徴的な変化が認められた。また、ピークが3つあらわれた組み

合わせは、2種配合でも極大吸収波長位置から3原色配合と同様の組み合わせとなったと考えられる。

(2) 染色布の反射率曲線とK/S値(染着率に比例する値)

図4は配合染色布の反射率曲線である。A3+A16のように単色時には反射率曲線の谷(極小反射率波長位置)が1つ、または2つだったものが、染料を配合したことにより、配合したもう一方の染料の谷が増えて2つ、3つになるものと、A11+A16のように2つの染料の谷が重なり、1つになるものが

あることがわかった。これらは染色前の染液の吸収スペクトル曲線もピークが1つであった。また、A6 + A19は図に示すように単色以外は、谷がなく全配合率で横一直線になる傾向が認められ、無彩色化された。この組み合わせでは、2色配合だが、3原色配合と同様に色がくすむことがわかった。

繊維別では、ナイロンよりも絹の方が配合率による色の差が大きかった。また、染色濃度別では、絹、ナイロンともに濃色の6%ではほとんど配合による差が明確にあらわれず、無彩色化される傾向であった。

図5はA3 + A16の50:50の割合で配合したときの反射率曲線の極小反射率波長位置での反射率からK/S値を求めた結果である。絹、ナイロンともに染料濃度が高いほどK/S値も高くなる。ただし、

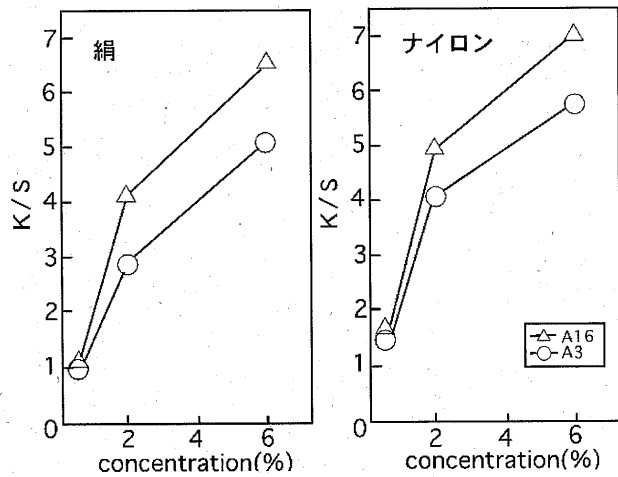


図5 染色布のK/S値

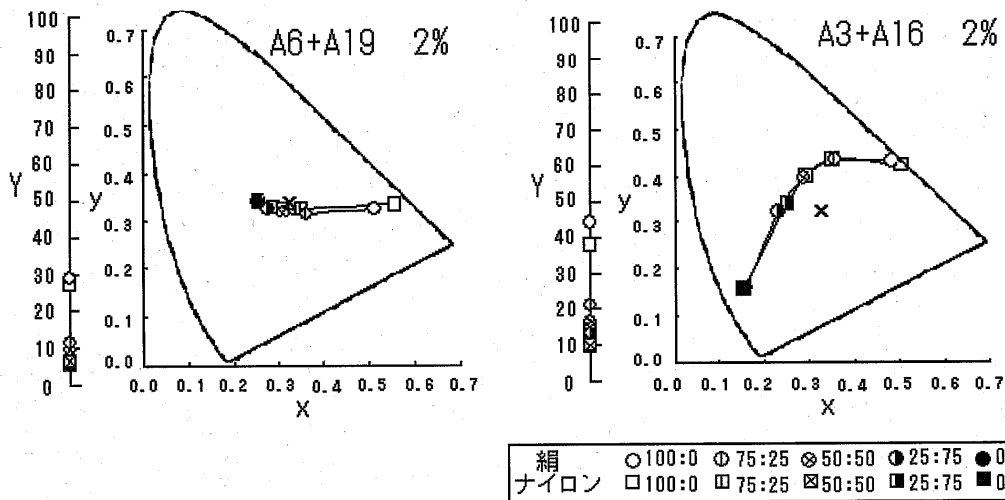


図6 配合染色布のY, xy値

濃度に対するK/S値は必ずしも直線的に増加せず、染料濃度が6%範囲でも染着量に限度が生じている。なおK/S値の算出は下記の通りである。

$$K/S \text{ 値} = (1 - R)^2 / 2R$$

R: 反射率

(3) 色差計によるY, xy値

図6は配合率によるY, xy値の変化を色度図上にプロットしたものである。配合により色が変化していくときに、A6 + A19のように無彩色領域(×印)を通るものと、A3 + A16のように有彩色域を通して色が移り変わっていく組み合わせがあることがわかった。先のA6 + A19のように鮮やかな染料とくすんだ染料を配合すると鮮明さが失われ、くすんだ染料の影響を受けやすいことがわかった。また、本稿では省略するが、A6 + A16, A11 + A16, A16 + A4, A6 + A4, B12 + B19の組み合わせでは、配合することによって三原色配合となり、くすみが生じたため単色よりも配合したもののY値の方が低くなった。

(4) 配合染色後の残液から求めた染着率

図7はA16 + A4の配合染色後の残液から染着率を求めた結果である。絹はほとんどが90%台で、配合した2種の染着率に大差が生じることはなかった。一方、ナイロンは、0.5%と2%濃度は染着率が100%となるものが多かったが6%濃度でA16はA4より染着率が低下し、他にB2 + B19, B12 + B19の

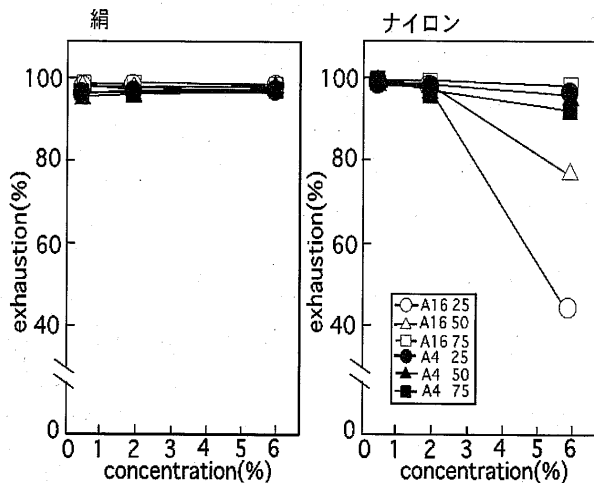


図7 配合染色布の染着率 (A16 + A4)

配合でも同様の傾向が認められた。これらの配合染色布は0.5%や2%濃度と比べて、染着率が高かった染料の色味に片寄り、一方の染料が他方の染料をしめ出してしまうブロッキング現象^{7) 8) 9)}が認められた。この3つの組み合わせのうち、B2 + B12, B2 + B19は染料の化学構造がわかっている染料同士の配合で、ブロックされたのはB19トニフェニルメタン系であった。B2とB12はアゾ系で、アゾ系同士の配合B2 + B12ではブロッキング現象のような特徴的な現象はあらわれなかったことから、今回用いた染料においては、アゾ系の染料とトニフェニルメタン系の染料との配合染色でブロッキング現象が起こった。このブロッキング現象はトニフェニルメタン系のB19パテントブルーAFの疎水基が関与し、繊維との親和性が低下し、染着率が下ったものと考えた。

(5) 耐光試験 等級判定結果

染色した布(単色及び配合染色布)の耐光堅ろう度を、目視と色差計を用いて測定した。なお、染色前の原布絹とナイロンの耐光試験の結果では、絹は若干の黄ばみが生じたが、ナイロンは変化が見られなかった。絹の変化も小さいため、染色布の耐光試験結果には大きく影響しないと考えられる。染色布の場合は、全体的に染料が光及び熱線により分解して退色したものが多く、変色した染料は5種と少なかった。絹の場合は各濃度共に退色が見られたが、ナ

イロンでは0.5%の場合に白色化するまで退色したものがあつたが、染色濃度が高いものは変化が小さく、ナイロンの方が染着性が高かつたためか絹よりも堅ろう度が高い結果を示した。

耐光試験の目視による判定の結果、単色は3級以下の染料が25/63と多かつた。また、表3は配合パターン2の耐光試験結果である。染料の配合が堅ろう度に及ぼす影響は、文献では堅ろう度が低下するとあるが、今回の組み合わせでは低下したものはなく、配合した双方の染料の堅ろう度が影響した。耐光堅ろう度は今回用いた染料は、3級以下から6級以上の範囲までとなつた。先にもふれた通り、淡色の方が濃色より耐光堅ろう度は低いとされているが、今回の染色布でもその傾向が認められた。特にナイロンの染色では、青色系の染料は単色時での堅ろう度が低かつたため、配合しても低く、青色系の染料と配合染色した染色布は、光照射により青色が退色し、配合したもう一方の染料の色のみが残ることがわかつた。なお、この傾向は濃色の場合は単色時ほどの色の変化はみられなかつた。

図8はA11 + A16の配合染色布の配合割合別に照射時間に対する色差 ΔE 値をプロットした結果である。この図からも、配合した染色布の多くは2種の染料が互いに影響し合つて ΔE の値が変化することがわかる。しかし、その影響の大きさは配合する染料の組み合わせによって差が認められ、配合した片方の染料の影響力がより大きい場合や、濃度によって影響する大きさが異なる場合があつた。また、A染料では配合パターン1または3よりも、配合パターン2のピークが3つになる無彩色化される場合の ΔE の変化が小さかつた。なお、化学構造がわかっている3種(B17, B19, B24)がトニフェニルメタン系で、アゾ系染料の耐光堅ろう度が3~5級であるのに対して、この3種は全て耐光堅ろう度が3級以下で、低い結果であつた。

(6) 色差計による Y, xy, L*a*b* の変退色結果

染色布の照射時間ごとの Y, xy 値変化を測定した結果、総体的に単色時に色相変化の少ない染料は配合しても変化が少なく、逆に色相変化の多いもの同士の組み合わせでは変化が大きいことがわかつた。

表3 耐光堅ろう度試験結果 配合染色 配合パターン2 (級)

配合染料	繊維	配合率		100:0		75:25		50:50		25:75		0:100	
		染料濃度											
A3+A12	絹	0.5%		5↓		5↓		5↓		5↓		5	
		2%		5↓		5↓		5↓		5↓		5	
		6%			6	5		5↓		5↓		5	
	ナイロン	0.5%		5		5↓		5↓		5			6↑
		2%			6↑		6		6↑		6↑		6↑
		6%			6↑		6↑		6↑		6↑		6↑
A6+A19	絹	0.5%	3		3		3		3		3		5
		2%	3		3		3		3		5↓		5
		6%		5↓		5↓		5↓		5↓			6↓
	ナイロン	0.5%	3		3↓		3↓		3↓		3↓		5
		2%		5↓		3		3		3			6↑
		6%		5		5↓		5↓		5↓			6↑
A6+A21	絹	0.5%	3		3		5↓		5↓		5		5
		2%	3			5↓		5↓		5		5	
		6%		5↓		5↓		5		6↓		6	
	ナイロン	0.5%	3		3		5↓		5↓		5		5
		2%		5↓		5		6↑		6↑		6↓	6↑
		6%		5		6↑		6↑		6		6	6↑
A11+A19	絹	0.5%		5↓		5↓		5↓		5↓		5	
		2%		5		5↓		5↓		5↓		5	
		6%			6↓		5		5		6		6↓
	ナイロン	0.5%		6↑		5		6		6		6	5
		2%		6↑		6↑		6↑		6		6	6↑
		6%		6↑		6↑		6↑		6		6	6↑
A11+A21	絹	0.5%		5↓		5↓		5↓		5↓		5	
		2%		5		5↓		5↓		5↓		5	
		6%			6↓		5		6↓		6		6
	ナイロン	0.5%		6↑		6		6		5		5	
		2%		6↑		6↑		6↑		6↑		6↑	6↑
		6%		6↑		6↑		6↑		6↑		6↑	6↑
A16+A4	絹	0.5%	3		3		3		3		3		5↓
		2%	3		3		3		3		3		5
		6%	3		3		3		3		3		6↓
	ナイロン	0.5%	3		3↓		3↓		3		3		5
		2%	3		3		3		3		5↓		6↑
		6%	3			5↓		5↓		6↑		6↑	6↑

※↑は以上、↓は以下をあらわす

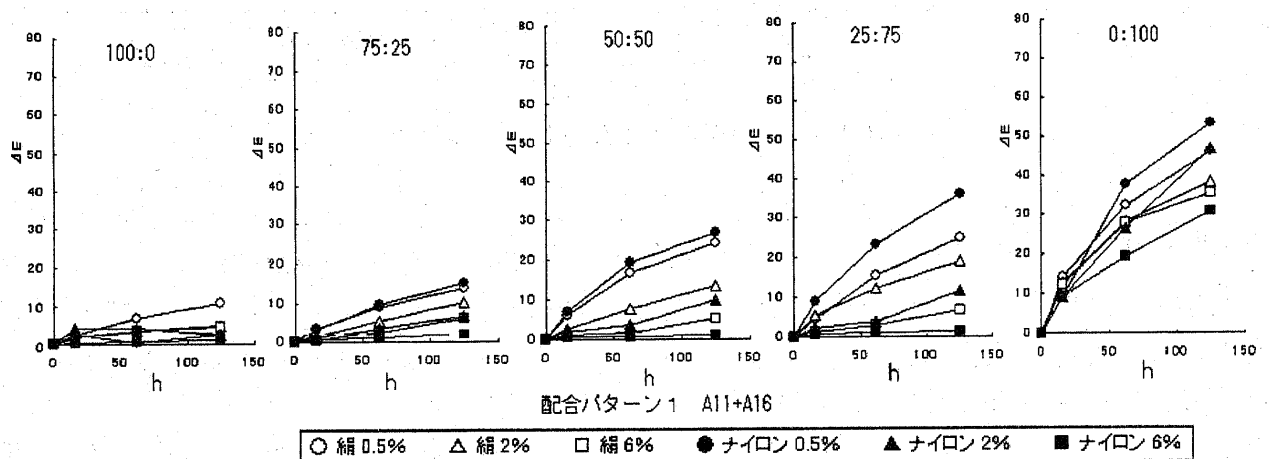


図8 配合染色布の耐光堅ろう度試験による ΔE 値の変化

図9はB2+B19, B12+B19のY, x y 値の変化である。この図のように一旦堅ろう度の高い染料の色が残り、最終的に真っ白になる組み合わせもあった。また、この場合のY値は照射時間が長いほど高くなった。

耐光試験前後の染色布のL*a*b* 値を測定した結果、染料濃度0.5%で染色したナイロンのL*a*b*

値が大きく変化したものもあったが、その他はナイロンよりも絹の退色による変化が大きくあらわれた。図10はA16, A3+A16, A11+A16の染色布のL*a*b* 値変化を示した図である。A16単独での変化は大きいですが、配合染色したA3, A11染料が大きく影響し、大きな変化は認められず堅ろう度が高まったものと考えられる。

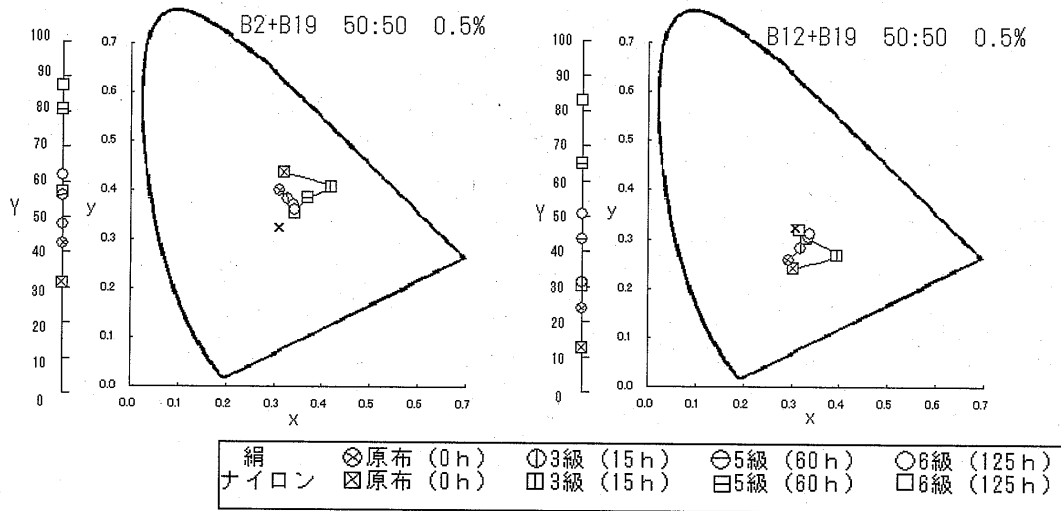


図9 配合染色布の光照射後のY, xy 値変化

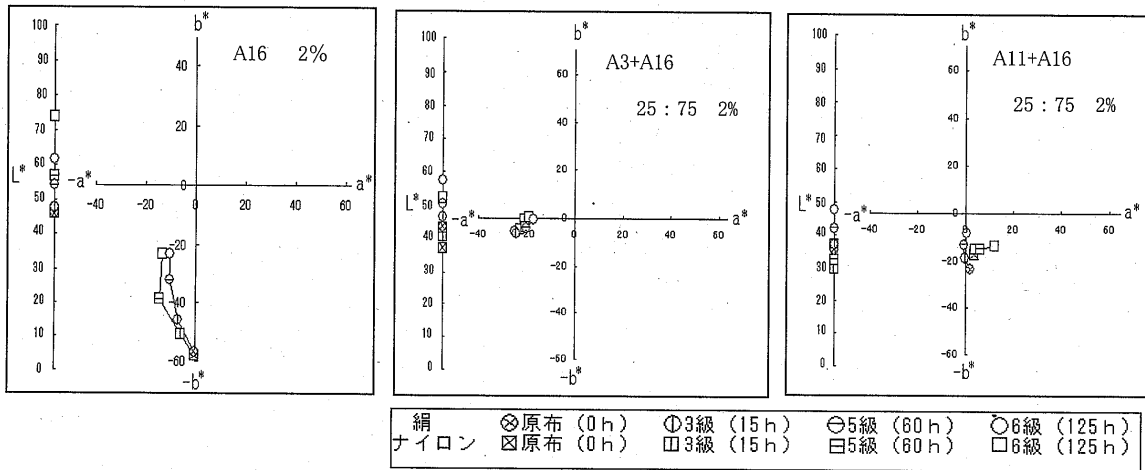


図10 光照射後の染色布のL*a*b* 値変化

4. まとめ

本研究では工業染色への応用を前提として、市販酸性染料色を用いて、配合染色による色の発現について検討し、さらに、耐光堅ろう度試験を行い以下のことがわかった。

①今回使用した染料は、単色でも染料の吸収スペク

トルのピークが2つあるものがあり、この染料と配合染色した場合、2種配合でも結果として3原色配合となる場合があるため、色のくすみを生じる場合や、予想通りの色調が得られないということがわかった。

②一定の染料濃度の吸光度値(-logT)に大きな開きがあることがわかった。この吸光度の差によ

て、同濃度で配合しても吸光度の高い染料の色味が強く出ることがあった。工芸染色に用いる染料は染色し易いようにあらかじめ助剤が配合されているものも多い。そのため必ずしも純粋とは言えず、このことも吸光度に差が生じる原因であり、色相にも影響することから、使用にあたりその点を注意する必要がある。

- ③染料の繊維への親和性には差があり、この点が染め上がりの色相に影響することが配合染色による染色率の測定からわかった。特にナイロンはブロッキング現象が生じる染料があった。
- ④耐光堅ろう度試験結果より、3級以下の染料は25/63で多く、特に淡色の堅ろう度が低い点を利用する場合は注意する必要がある。染料は光を吸収して励起し、酸化還元により分解して退色した染料が多く、変色した染料は少なかった。配合により堅ろう度が低下する組み合わせは認められなかった。
- ⑤配合率による色の移り変わりはxy色度図上での動きが大きかったが、光照射による色の変化ではa*b*値の変化が大きく表れることがわかった。その点を今後の研究に活用していきたい。

引用文献

- 1) P.R.Avichandran: Colourage SDC India Seminar Special, 3, 5, 7, 21 (2003)
- 2) 長英昭, 福士宏樹: 繊維加工, 44-(8), 351 (1992)
- 3) 下野辰久, 池田景子, 京極與壽郎: 帝国学園紀要, 11, 45 (1985)
- 4) M.L.Gulrajani, R.G.Srivastava, M.Goel: Color.Technol.,117, 225 (2001)
- 5) 染色加工の事典, 朝倉書店 (1999)
- 6) 浦畑俊博: 染色工業, 24, 17 (1976)
- 7) L.I.Fidell, G.L.Royer, H.E.Millson: Am.Dyestuff Repr., 37, 166 (1948)
- 8) P.H.Stott: ibid, 29, 646 (1940)
- 9) 関戸実, 唐沢幹雄, 飯島俊郎: 工業化学雑誌, 67-(1), 216 (1964)

(はつた さやか 大学院生活機構研究科修了)

(しもむら くみこ 生活環境学科)

(おのざわ はるこ 生活環境学科)