

インジゴ系染料による染色物の色彩分析

辻井正子* 村岡雍一郎**

1. 緒言

簡便に青色系色調が得られる生藍染めによる染色物の色彩分析を行った結果、絹、毛、ナイロンなどの両性繊維では、生藍染め独特の緑みの青、および伝統的な染建てによる藍染めに準じた色域の染色が可能であることはすでに報告した¹⁾。今回は、藍染めの色素であるインジゴを含む市販の数種の合成建染染料で染色をし、色彩分析を行った。建染染料の染色法は、水に不溶の染料をアルカリ溶液中で還元剤を用いて水に可溶性ロイコ化合物として染色する還元法であるが、併行してこれら染料を界面活性剤に溶解させ、直接染色法によって疎水性繊維を染色することも試みた。

2. 実験方法

2.1 試料布

試料布は、JIS 染色堅ろう度試験用添付白布の綿(カナキン3号)、毛、絹 2-2 (14匁付)、ナイロン、ポリエステルと市販ベンゾエート(栄輝長襦袢地：ユニチカ)、トリアセテート(ソアロン：三菱アセテート)を用いた。JIS 染色堅ろう度試験用添付白布は20分間蒸留水で煮沸し、ベンゾエートとトリアセテートは常法により糊抜きして使用した。

2.2 インジゴ系染料

使用したインジゴ系染料は、図1のとおりである。以後各染料は染料番号で示す。

2.3 染色方法

2.3.1 染料1~4

染料1~4は、インジゴイド法で綿布に染色した。浴比50:1で40~50℃の温湯中に、水酸化ナトリウム5g/lを加えてアルカリ性にし、染料5%(O.W.F.)とヒドロサルファイトナトリウム3g/lを徐々に加えた。さらに、結晶硫酸ナトリウム30g/lを加え、あらかじめ温湯に浸して軽くしぼった綿布2.5gを染浴中に浸漬し、染色中に空気に布がふれないよう管理し、30分間染色した。染色後、過酸化水素水5ml/l、浴比50:1で洗い、ソーピングを行い乾燥させた。

2.3.2 染料5

染料5は、浴比50:1、80℃の熱湯に炭酸ナトリウム1g/lを加えた後、染料5%(O.W.F.)および亜硝酸ナトリウム15g/l、硫酸ナトリウム30g/lを加えて溶解させた。綿布を60℃から染め始め、加温せず、放冷しながら30分間染色した。染色後、60~70℃の硫酸溶液、20ml/lに10秒間浸漬して発色させソーピングした。

2.3.3 染料6

染料6は、三重県伊勢市二見ヶ浦で採取したアキキ貝科クリフレイシ(Thais Luteostoma)の分泌液を絹に、また石川県能登巖門で採取した同種の貝を毛に塗布し、空気中に放置して発色させた。

2.3.4 疎水性繊維の染色法

疎水性繊維のポリエステル、ナイロン、ベンゾエート、トリアセテートは、非イオン性界面活性剤ノイゲンET143(第一工業製薬)中で、浴比50:1、染料濃度10%(O.W.S.)、染色温度120℃で攪拌しながら5分、10分、20分、30分及び、60分間染色した。染色後水洗、乾燥した。

2.4 測色および色彩分析

染布表面色の測色は、日立自記分光光度計U-3210型に積分球を装着して行った。色彩分析は、装置に内蔵されたマイクロコンピュータを用いて行った。

* 本学家政科衣生活専攻助教授(被服学)

** 〃 教授(繊維化学)

| 染料番号 | 構造式 | C.I. 番号と染料名 |
|------|-----|--|
| 1 | | C.I. Vat Blue 1 C.I. 73000 Mitsui Indigo Pure |
| 2 | | C.I. Reduced Vat Blue 1 C.I. 73001 Indigo Vat BASF 60% |
| 3 | | C.I. Vat Blue 3 C.I. 73055 Mitsui Tsuya Indigo RN |
| 4 | | C.I. Vat Blue 5 C.I. 73065 Mitsui Tsuya Indigo 2B |
| 5 | | C.I. Solubilised Vat Blue 5 C.I. 73066 Anthrasol 04B (FH) |
| 6 | | Natural (Vat) Dye C.I. 75800 Tyrian Purple |

図1. 使用したインジゴ系染料

色差は CIELAB 表色系による色差を次式により求めた。

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad Y/Y_n > 0.008856$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - Y/Y_n] \quad X/X_n > 0.008856$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad Z/Z_n > 0.008856$$

ここで ΔE^*_{ab} は色差, ΔL^* , Δa^* , Δb^* はそれぞれ L^* , a^* , b^* 表色系における明度指数 L^* , クロマティックネス指数 a^* , b^* の染布と未染色白布の実測値の差である。 $\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ は C^* 値 (彩度) を表すので (C^* , L^*) 座標により色調を示すことができる。また, X , Y , Z と X_n , Y_n , Z_n はそれぞれ XYZ 表色系での三刺激値と完全拡散反射面の三刺激値を表す。

3. 結果および考察

3. 1 表面色の色度図と色調図

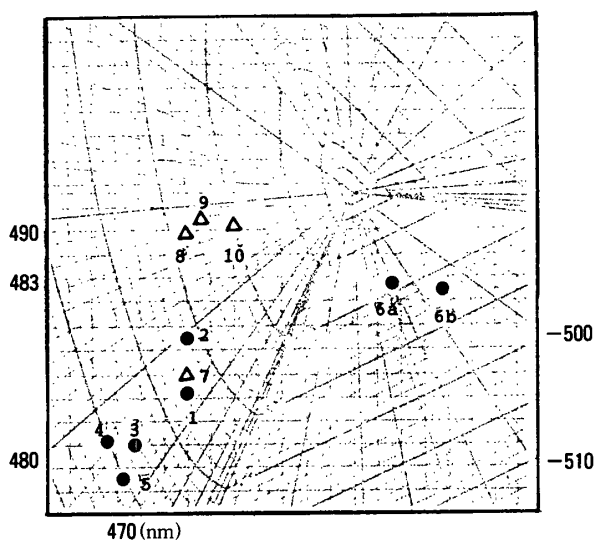
染料 1~6 の染料の色彩分析値を表 1 に示す。ここで Y は反射率, (x, y) は色度座標である。また HV/C は, CIE 表色系の数値を色の三属性による表色系に変換したものであり, H は色相, V は明度, C は彩度である。表 1 の値から図 2 に各染布の表面色の色度座標 (x, y) を, 図 3 に $L^*a^*b^*$ 表色系色度をそれぞれ図示した。図 2 には比較のため, 生藍染布および標準藍染布: こん (伝統藍染業者「紺九」森 義男氏による染布) の色度²⁾ も示した。

図 2 より, 染料 1~5 はすべて主波長が 473~480

表1. インジゴ系染料による染布の色彩分析値

| 染料番号 | Y (%) | x | y | 主波長 (nm) | 刺激純度 (%) | L* | a* | b* | c* | HV/C |
|------|-------|------|------|----------|----------|------|------|-------|------|---------------|
| 1 | 3.0 | 0.24 | 0.23 | 474 | 35 | 39.8 | -3.2 | -19.9 | 20.1 | 5.0PB 2.0/3.4 |
| 2 | 6.7 | 0.24 | 0.26 | 480 | 32 | 31.2 | -2.3 | -15.9 | 16.1 | 3.5PB 3.0/3.5 |
| 3 | 3.5 | 0.22 | 0.21 | 475 | 46 | 21.8 | 4.0 | -21.4 | 21.8 | 5.0PB 2.1/4.6 |
| 4 | 4.0 | 0.21 | 0.21 | 477 | 50 | 23.6 | 0.7 | -22.9 | 22.9 | 2.9PB 2.3/5.0 |
| 5 | 2.8 | 0.21 | 0.20 | 473 | 50 | 19.3 | 5.9 | -23.0 | 23.7 | 4.9PB 1.9/4.8 |
| 6 | a | 16.7 | 0.33 | -520 | 18 | 47.8 | 18.4 | -7.9 | 20.0 | 1.9RP 4.6/4.3 |
| | b | 6.9 | 0.35 | -505 | 24 | 31.6 | 19.2 | -4.6 | 19.7 | 4.9RP 3.1/3.3 |

6a:絹, 6b:毛



●インジゴ系染料1~6 (6a:絹, 6b:毛)
 △7 標準藍染布:こん, △8 生藍染布:絹
 △9 生藍染布:ナイロン, △10 生藍染布:毛

図2. インジゴ系染料の色度

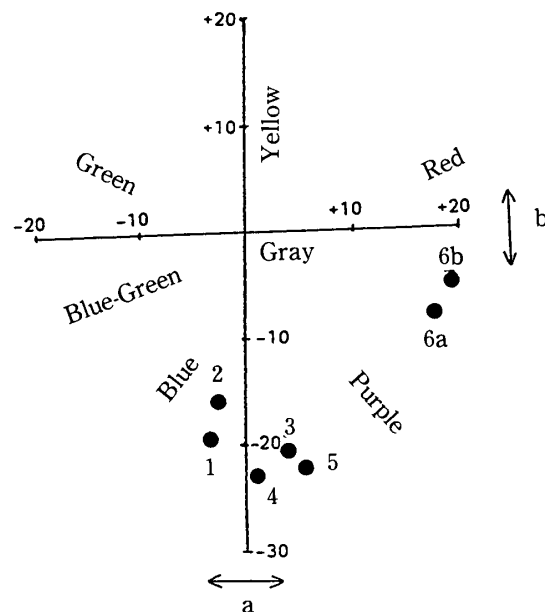


図3. インジゴ系染料1~6 (6a:絹, 6b:毛)のCIEL*a*b*色度図

nm の間に位置し、一般的に青、またはこんといわれる色相である。この色相は天然藍の醗酵建染布の表面色にはほ相当するものである。色の三属性による表色系での色相は紫みの青(PB)である。生藍染布は、主波長483nm 前後の緑みの青であり、インジゴ系建染合成染料による染布の色相とはやや異なるものであることが確認できた。

染料6は、試料布a絹, b毛ともに(x, y)色度図上で純紫軌跡上にあり、補色主波長-505~-520nm である。これらは古来より貝紫(Tyrian Purple)といわれた赤みの紫であり、染料1~5とは色相を異にした。このことは、図3の色度図においても示されている³⁾。図中で+a値は赤方向、-a値は緑方向、+b値は黄方向、-b値は青方向と、原点から遠ざかるに

つれて色素濃度を増す。したがって、染料1, 2よりも、染料3, 4, 5はやや紫みの青であり、染料6は赤みの紫である。染料1, 2と染料3, 4, 5の色相の違いは、染料構造中の臭素の有無に関するものであり、臭素を含む染料は青色ではあるがやや紫みの強い色相となった。L*a*b*色度図では色相のわずかの違いが明瞭に区別できるので、色の三属性による表示方法や(x, y)色度図上の主波長の違いからは識別できなかった微妙な色相の差を表すことができた。但し、6, 6'の位置に臭素が結合した貝紫の場合のみは、極端に色相が異なる。

3. 2 染色布の分光特性

図4に染料1~6および、標準藍染布こんの分光反

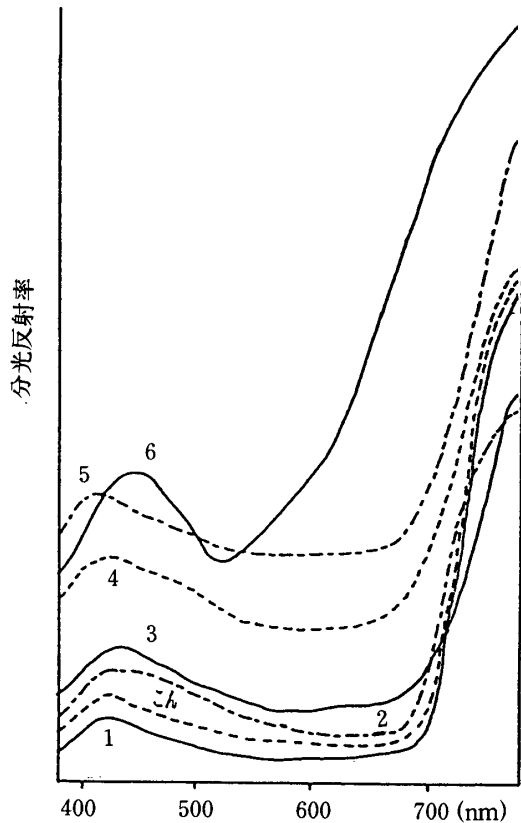


図4. 染料1~6および標準藍染布この分光反射率曲線

射率曲線を示す。染料1は合成インジゴであるから当然のことながら、標準藍染布こんとほとんど変わらない分光曲線である。短波長側の反射率ピークが425nm付近にあり、典型的なインジゴ染布の色相を示した。染料2, 3, 4の反射率ピークはやや長波長側にずれ、図3で最も紫色に近い染料5は短波長側にずれている。しかし、分光反射率曲線から色相の違いを推測することは困難であった。染料6は1~5とは異なり、短波長側の反射率ピークが450nm付近にあり、520nm付近で反射率が大きく低下した曲線となり、特徴的な赤紫色の色相を示すものであった。

3. 3 疎水性繊維の染色

界面活性剤は、一般的に親水性と親油性の両方の性質を有する両親媒性化合物であるから、昇温することにより、水に不溶の建染染料を溶解させることができる。しかし、親水性も有するため、水不溶性染料の溶解性はそれほど良好であるとは考えられない。また、染料の無機性/有機性値⁴⁾の違いによっても界面活性剤に対する溶解性は異なるであろう。このような条件

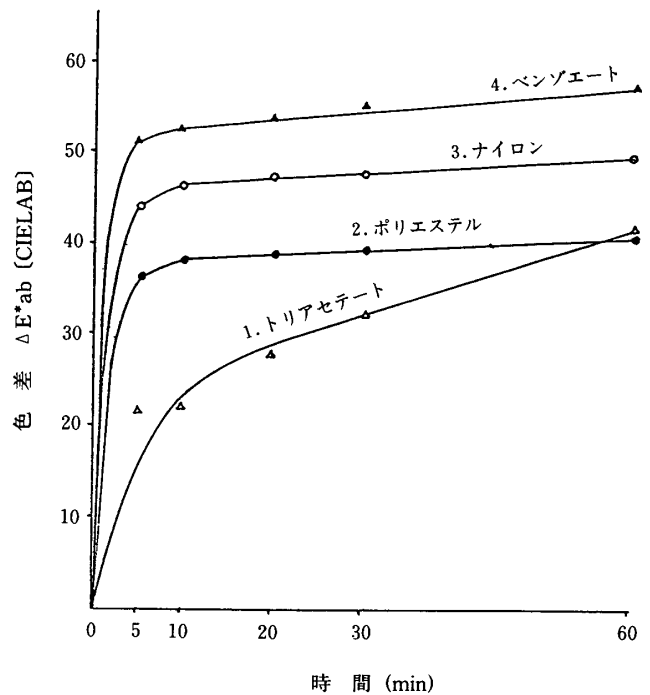


図5. 疎水性染色布と原布との色差の染色時間依存性

は、疎水性繊維を直接染法で染色するための染浴に適したものであると考えられる。事実、非イオン性界面活性剤の原料となる液状ポリエチレングリコール中で、インジゴ系染料を用いて、ポリエステルなどの染色が可能である⁵⁾。

図5は、ポリエステル、ナイロン、ベンゾエート、トリアセテートをノイゲン染浴中で染色した場合の表面色濃度を、各白布との色差をとり図示したものである。図中で各繊維の前に付した数字は、最も色差の大きかった染料の番号である。ポリエステルとトリアセテートは、染料1によく染まり、ナイロンは染料3、ベンゾエートは染料4との親和性が大きかった。表2の無機性/有機性値を見ると染料1/ポリエステル、染料4/ベンゾエートは同じ値であり、染料/基質間の親和性が良好であることは明らかである。また、染料1/トリアセテートも近い値であるから他の染料より高い染着性を示した。ベンゾエートが、最も染着性が良好で、次いでナイロン、ポリエステル、トリアセテートの順であったが、この傾向は染料の染浴中の溶解性に関連するものであろう。また、ベンゾエート、ナイロン、ポリエステルは、染色時間20分間で平衡染着に近く、60分間染色した染布とほぼ同じ表面色濃度であったが、トリアセテートは染色初期には染着度が低く染色時間と共に徐々に染着度が高くな

表2. 染料および繊維の無機性/有機性値

| 染料番号 | 無機性/有機性 | 繊維 | 無機性/有機性値 |
|------|---------|---------------|----------|
| 1 | 0.7 | ナイロン6.6、ナイロン6 | 1.7 |
| 2 | >4.0 | トリアセテート | 1.0 |
| 3 | 0.6 | ポリエステル | 0.7 |
| 4 | 0.5 | ベンゾエート | 0.5 |
| 5 | >2.8 | | |
| 6 | 0.6 | | |

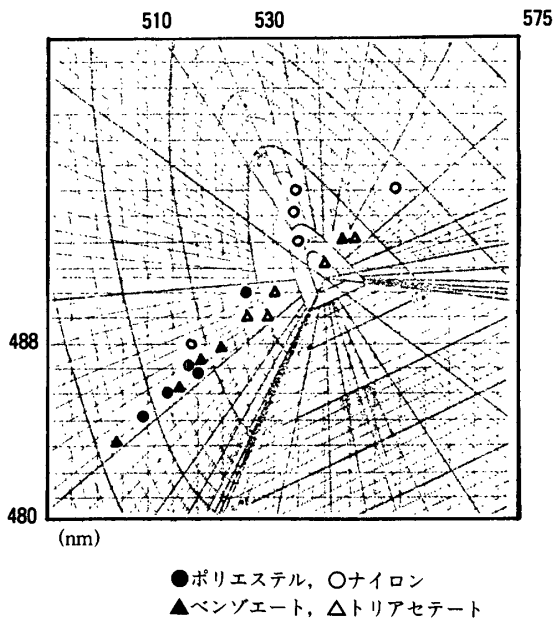


図6. インジゴ系染料/界面活性剤染浴中で直接染法により染色した染布の色度

り、染色時間60分間では、ポリエステルと同じ濃度に染色された。この現象は他の繊維に比してトリアセテートのガラス転移温度が高いため、染料の基質中への溶解に遅れが出たためであろう。

図6は、各疎水性繊維を染料1～5で60分間染色した染布の、表面色を(x, y)色度図上にプロットしたものである。大部分の色相が、480nmに近い青であった。しかし、ナイロンは主波長510～530nmの緑および575nmの黄系に染色された。したがって、ナイロンではインジゴ系染料の特徴的な色相を得ることができなかったことになる。生藍染めにおいては両性繊維に直接インドキシルが吸着される機構が提案されているので⁶⁾、ここでも両性繊維ナイロンにはインジゴ分解成分が吸着したと推測することもできる。繊維別では、ベンゾエートおよびポリエステルの刺激純度が高く、あざやかに染色された。この結果を色調図で示したものが図7であり、図から明らかなようにベン

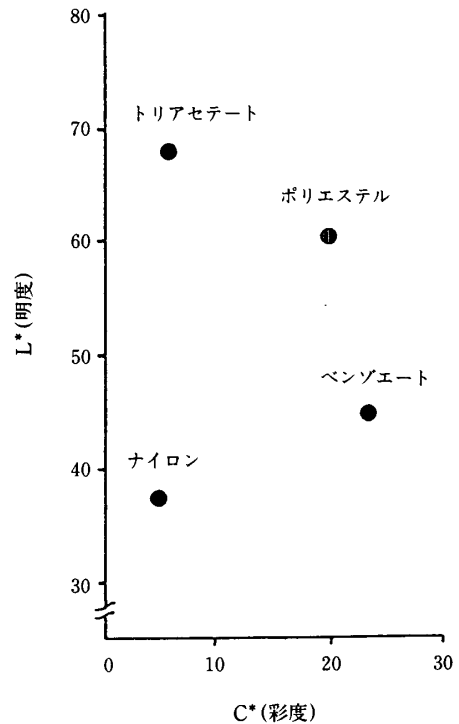


図7. インジゴ系染料/界面活性剤染浴中で直接染法により染色した染布の色調図(CIE L*a*b*)

ゾエート、ポリエステルのC*(彩度)が高い。これは前述した無機性/有機性値から考えて当然の帰結である。

したがって、市販の界面活性剤を用いて還元反応(建てる操作)を省略した直接染法で、これら繊維を染色する可能性が見出されたことになる。この方法では染浴に染料を追加することにより繰り返し染色でき、ソーピングの必要も無いので環境汚染の少ない染法と云えよう。

以上の結果より、次のような結論が得られた。

- 1) インジゴ系染料の1, 2は、天然染料の藍染めの染布とほぼ同じ色相(青)であった。
- 2) 染料構造中、臭素と結合している染料3, 4,

- 5の色調は、染料1, 2とくらべてやや紫みの青であり、5が最も紫みがつよかった。
- 3) 天然の貝紫である染料6は、1～5と色相が異なる赤紫色を呈し、文献に記載された色調を実測により確認できた。
 - 4) 界面活性剤染浴中での直接染法による染色では疎水性繊維中、ベンゾエートが比較的良好に染色されたことから、このような簡便法でインジゴ系染料の染色が可能であることが認められた。

参考文献

- 1) 辻井 正子, 村岡 雍一郎: 生藍染布の色彩分析, 平安女学院短期大学紀要, 22, 93～99 (1991)
- 2) 同上。95, 図2
- 3) 吉岡常雄: 帝王紫探訪, 紫紅社, 1～157 (1984)
- 4) 黒木宣彦: 染色理論化学, 槇書店, 69 (1967)
- 5) 村岡 雍一郎, 林屋 慶三, 相宅 省吾: 液状ポリエチレングリコールまたはその類似溶剤を用いる染色, 繊維学会秋季研究発表会予稿集, F-129 (1992)
- 6) 麓 泉: 生藍染めの染着機構について, 武庫川女子大学紀要家政学部編, 36, 39～44 (1988)