

## 絹の堅牢な黒染

木村光雄<sup>1)</sup>・清水慶昭<sup>2)</sup>・道明美保子<sup>2)</sup>・中嶋哲生<sup>3)</sup>

1) 津市上浜町・三重大学教育学部 (〒514)

2) 彦根市八坂町・滋賀県立短期大学 (〒522)

3) 京都市右京区・光華女子短期大学 (〒615)

(1989年9月30日 受領)

MITSUO KIMURA<sup>1)</sup>, YOSHIAKI SHIMIZU<sup>2)</sup>, MIHOKO DOHMYOU<sup>2)</sup> and TETSUO NAKAJIMA<sup>3)</sup>:  
Fast black dyeing of silk

For performing the fast black dyeing of silk, new dyes were synthesized and the effective dyeing methods were developed. The dyeings were evaluated by the results of washing fastness test and colour depth ( $=\log(100/Y)$ ; Y, stimulus value corresponding to lightness). The silk samples were dyed by the dyes including anthrathene- or 1, 2-benzocarbazole nuclei. The complexation of these dyes with chromium or cobalt improved the dyeability and washing fastness of the dyed silk. The dyes synthesized by coupling Diazo Black Salt K with H acid, S acid or chromotropic acid were inferior to the direct dye-Deep Black EX—in washing fastness. But washing fastness was improved by the after treatment with tannic acid and ferric ion in case of the dye composed one chromotropic acid molecule and two Diazo Black Salt K molecules. The oxidation of silk which adsorbed *p*-phenylenediamine and aniline hydrochloride gave the very black dyeing. This dyeing did not give satisfactory washing fastness, but it was improved by bottoming with reactive dye or a little addition of a reactive dye into the impregnating bath. (<sup>1)</sup>Mie University, Tsu 514; <sup>2)</sup>Shiga Prefectural Junior College, Hikone 522, <sup>3)</sup>Koka Women's Junior College, Kyoto 615)

絹の堅牢黒染を達成する目的で、新しい染料を合成し、また染色法を工夫した。染色物の評価は洗濯堅牢度試験の結果と色濃度 ( $=\log(100/Y)$ ; Y, 明度に対応する刺激値) の値とで行った。アントラセン核やベンゾカルバゾール核を含むアゾ染料を合成し、絹を染色した。これらの染料はクロムやコバルト錯塩にしてから適用すると、染着性、洗濯堅牢度が改善された。Diazo Black Salt K を H 酸、S 酸あるいはクロモトローブ酸にカップリングさせて合成した染料を用いて得た染色物は直接染料 Deep Black EX による場合より、洗濯堅牢度は良くない。しかしながら、クロモトローブ酸 1 分子に Diazo Black Salt K 2 分子が結合した染料の場合には、タンニン酸と鉄イオンによる後処理によって、洗濯堅牢度を増進することが出来た。*p*-フェニレンジアミンとアニリン塩酸塩を絹試料に下漬けた後、重クロム酸カリウムで酸化することにより良い黒色染色物を得た。この染色物は洗濯堅牢度が充分ではなかったが、反応染料を下染めしておいたり、下漬浴に反応染料を少量添加したりすると、洗濯堅牢度は改善された。

黒は有史以前から衣服の色として用いられている。例えば、古事記中の大国主命の歌に「玄(くろ)き御衣(みけし)を」とあることから明らかである(生谷ら, 1988)。その後、江戸時代に定着した武士階級の制服とも云うべき黒紋服を経て、明治末期にログウッド・ノアールナフトール・重クロム酸カリウムによる三度黒染法が確立された。

家蚕絹の黒染めとしては、そのほか直接染料 Deep black EX の浸染によって、黒紋付のような極めて濃度の高い黒染めが行われている。また、大島紬の泥染めのように植物中のタンニンと泥土に含まれる金属イオンの結合を利用した黒染めも行われているが、これらには洗濯堅牢度が悪いことや染色方法の煩雑さなどの欠点がある(川村, 1987)。

本研究では、家蚕絹並びに柞蚕絹(家蚕絹よりも黒染めが難しく、洗濯堅牢度も劣っている)の堅牢な黒染めを二、三の方法によって試み、有用な知見を得たので報告する。

## 材料と方法

### 1. 絹試料

家蚕絹布はカネボウ製平織白布(14目付羽二重)を 1g/l の濃度の非イオン界面活性剤ノイゲン HC(第一工業製薬)中で 80°C, 30分洗浄し、水洗後絶乾して用いた。

柞蚕絹布は中国製平織布を家蚕絹と同様に洗浄処理して使用した。

### 2. 洗濯堅牢度試験

洗濯堅牢度は JIS-L0844-1976, B-1 法によって判定し、染色布の色濃度はマイクロカラーコンピューター TR3001MX(東京電色 KK 製)を使用して測定した。

なお、本実験における色濃度とは X, Y, Z 表色系における Y 値を用いて、次のように定義されたものである。この値が大きい程濃厚に染まっていることになる。

$$\text{色濃度} = \log(100/Y)$$

## 結果と考察

### 1. 新規染料の開発による黒染

現在の市販染料の中で、金属錯塩染料は特に日光堅牢度の高いことで知られているが、この染料は家

蚕絹にも、また柞蚕絹に対してもかなり良好な染着性を有している。

そこで、既報(木村ら, 1960)の知見に基づいて、分子をやや大きくした金属錯塩染料の開発を試みることにし、二つのナフタリン核を有する C.I. Mordant Black 17 (CI 15705) をモデルとして、アントラセン核またはベンゾカルバゾール核のような大きな疎水性部分を有する o, o'-ジオキシアゾ化合物を合成した。これらのアゾ化合物の化学構造は第 1 表に示した通りであるが、これらをさらにクロムまたはコバルト錯塩化して、それぞれの金属錯塩染料を合成した。得られた金属錯塩染料の化学構造については特に確認していないが、従来の知見から 1:2 型と 1:1 型が混在しているものと推定することが出来る。

これらのアゾ化合物および金属錯塩染料によって柞蚕絹並びに家蚕絹を染色したが、それらの染色条件並びに色濃度、洗濯堅牢度試験結果は第 2 表に示した通りである。なお、比較のために直接染料 Deep black EX による染色結果も表に記載した。

染色結果を考察すると、通常の酸性染料などに近い化学構造を有するアゾ化合物では良い洗濯堅牢度を与えないが、金属錯塩化することによって染着性、堅牢度が改善されることが分かり、また、一般にクロム錯塩よりコバルト錯塩の方が良い結果を与える

第 1 表 新しく合成した Mordant Black 17 型アゾ染料

染料名 and/or 染料の記号	化学構造
C.I. Mordant Black 17 (M-1)	
M-2	
M-3	

第2表 得られた染料による染色結果

アゾ 化合物	配位 金属	絹	色調	色濃度	洗濯堅ろう度		
					変退色	絹汚染	綿汚染
M-1	Cr	家蚕絹	黒	1.718	4~5	3	3
		柞蚕絹	黒	1.336	4~5	4	4
	Co	家蚕絹	黒	1.649	4~5	3	3
		柞蚕絹	黒	1.350	4~5	3	3
M-2	—	家蚕絹	黒茶	1.235	4	1	3
		柞蚕絹	黒茶	1.066	4	1	4
	Cr	家蚕絹	黒	1.350	4~5	4	4
		柞蚕絹	茶味黒	1.285	4~5	4	5
	Co	家蚕絹	黒	1.380	5	5	5
		柞蚕絹	黒	1.328	5	5	5
M-3	Cr	家蚕絹	黒	1.357	4~5	4	4
		柞蚕絹	茶黒	1.079	5	5	5
	Co	家蚕絹	黒	1.447	5	5	5
		柞蚕絹	黒	1.305	5	5	5
Deep black EX	家蚕絹	黒	1.712	4	2	1	
	柞蚕絹	黒	1.316	3	2	1	

染色条件： 染料濃度 10-20% o.w.f.、 弱酸性 (酢酸)  
 浴比 1:100、 染色温度 1 hr

ことが分かる。これらの染料が良好な結果を与えるのは、染料分子の大きさ並びに分子中に含まれている親水性基と疎水性基の強さのバランスが絹に適合しているからであろうと推定される。これらのことは、M-2の分子中のスルホン酸基をスルホンアミド基に代えた1:2型金属錯塩染料が、ナイロンを2%染めると青味黒から黒色に染まり、堅牢度も優れていること(木村ら, 1960)からも推定されるところである。

## 2. アゾ系染料の適用による黒染め

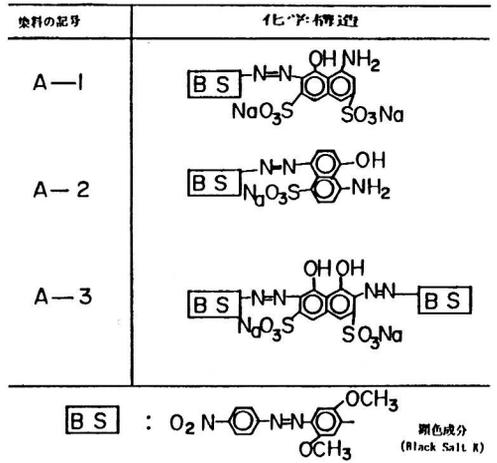
前項の結果から良好な黒色を与える染料が得られたのであるが、これらの染料の唯一の欠点として中間体のコストが高いことが挙げられる。勿論、このことについては直接染料による黒染めの場合より、染浴濃度が低くてすみことや堅牢度の点で比較にならない程優れていることなどによって、十分カバーし得るものと考えられる。しかしながら、染色加工側の立場からは染料のコストが安いのにこしたこと

はないであろう。

そこで、その目的に適うものとして、ナフトール染料における顕色剤ソルトをジアゾ成分として利用し、スルホン酸基を有する中間体にカップリングさせる染色法の適用を試みた。この方法には大別して二つあり、その一つは通常のナフトール染色法のように、カップリング成分を先に下漬けておいてから、ソルトで顕色するものであり、他の一つは予め両者をカップリングさせてミリングタイプの酸性染料としておいてから浸染するものである。

しかしながら、前者の方法は下漬けるカップリング成分の吸着量が余程多くないと濃色が得難いことや、染色の方法が複雑なことなどから、本研究では主として後者の方法を用いて行うことにし、各種の組み合わせを試みた。第3表には顕色剤としてBlack salt Kを用い、カップリング成分にH酸、

第3表 合成したアゾ系染料の化学構造 (Black Salt K+カップリング成分)



第4表 アゾ系染料による染色結果

染料と後処理	絹	色調	色濃度	洗濯堅ろう度		
				変退色	絹汚染	綿汚染
A-1	家蚕絹	黒	1.786	4	1	3
	柞蚕絹	黒	1.494	3	1	3
A-2	家蚕絹	黒	1.702	4	1	3
	柞蚕絹	黒	1.368	4	1	2
A-3	家蚕絹	黒	1.625	4	2	2
	柞蚕絹	黒	1.506	4	2	2
A-1のCo <sup>2+</sup> 処理	家蚕絹	黒	1.681	4~5	1~2	1~2
A-2のCo <sup>2+</sup> 処理	家蚕絹	黒	1.491	4~5	3	3
A-3のCo <sup>2+</sup> 処理	家蚕絹	黒	1.666	4~5	2	2
	柞蚕絹	黒	1.484	4~5	2	2
A-3のタンニン-鉄処理	家蚕絹	黒	1.672	5	4~5	5

染色条件： 染料濃度 20-30%o.w.f.、芒硝添加、弱酸性（酢酸）、  
 浴比 1:100、染色温度 80-85°C、染色時間 1 hr

第5表 酸化顕色による染色結果

染色法	絹	色調	色濃度	洗濯堅ろう度		
				変退色	絹汚染	綿汚染
通常法	家蚕絹	黒	1.651	4~5	3	5
	柞蚕絹	黒	1.442	4~5	4	5
通常法+反応染料A同浴下漬け	家蚕絹	黒	1.626	4~5	3	5
	柞蚕絹	黒	1.512	5	4~5	5
通常法+反応染料B同浴下漬け	家蚕絹	黒	1.585	5	4	5
	柞蚕絹	黒	1.412	5	5	5
通常法+反応染料B下染め	家蚕絹	黒	1.666	5	4	5
	柞蚕絹	黒	1.543	5	5	5

染色条件： 下漬け主剤，p-フェニレンジアミン、アニリン塩酸塩、  
 顕色剤，重クロム酸カリウム、反応染料A,C.I.Reactive  
 Black 5、反応染料B,C.I.Reactive Black 8

S酸およびクロモトローブ酸を使用した場合の、それぞれのアゾ化合物としての化学構造を示し、また、この両者による柞蚕絹および家蚕絹の染色結果を第4表に示した。

これらの染料による染色では、Deep black EXによる場合より良い黒色を得ることが出来るが、洗濯堅牢度は良好な結果を与えなかった。また、これらの場合は金属錯化しても堅牢度を改善することが出来なかった。これは染料分子の構造がやや小さくて直線的であることによると思われるが、第4表に加えて示したようにタンニン酸と鉄イオンによる後処理をすれば、洗濯堅牢度を向上させることが出来る(清水ら、1988)。

### 3. 酸化顕色の方法による黒染め

アニリン類の酸化による黒染めは、繊維上に不溶性の色素を生成させる最も安価で堅牢なものとして、古くから木綿用に行われて来た(Kramrisch, 1986)。この方法を柞蚕絹に適用すれば、前項の染料より更に安く黒染が得られるはずであるが、この方法は布上での酸化条件がかなり強く、繊維を脆化

させる危険がある。そこで、この点に留意しながら酸化顕色法の適用を試みた。

すなわち、p-フェニレンジアミンをアニリン塩酸塩と共に下漬けた後、重クロム酸カリウムで顕色したが、洗濯堅牢度試験における添付絹白布への汚染がかなり認められた。そこで、下漬けの際に黒色の反応染料を少量添加したり、下染めしたりしてみたところ、第5表にそれらの例を示した通り、絹白布への汚染が少なくなって洗濯堅牢度が改善されることが分かった。

## 文 献

- 生谷吉男，京都黒染工業協同組合青年部会共編(1988)：「京黒染」，京都黒染工業協同組合。  
 川村泰夫(1987)：「日本の黒染文化史」染織と生活社。  
 木村光雄，黒木宣彦，小西謙三(1960)：工化誌，63，2000-2002。  
 KRAMRISCH, B. (1986)：Am. Dyestuff Reprtr. 75, No. 3, 30-31。  
 清水 滉，茂木達宏，大川健介(1988)：日蚕雑，57，223-226。