

覚 誉 会
絨 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 37 号

2 0 2 6 年 3 月

覚 誉 会
絨 維 染 色 研 究 所
論 文 集
葆 光

第 37 号

2 0 2 6 年 3 月

葆光

(ほうこう)

中国の莊子の言葉で、

- * 光を永遠にたやさない
- * 良い習慣・技術・品質・芸術等をいつまでも保存する
- * くめどもつきず
- * 法灯を永久に消さない

等、有意義な意味をもちます。

目 次

ごあいさつ	1
-------------	---

論 文

ケラチン繊維の酸性染料染色におよぼす表面および 内部荷電の影響	3
--	---

上甲 恭平

植物染料染色における金属媒染の一考察 —— 先媒染による発色効果の検討 ——	21
---	----

坂田 佳子

藍染色における色素の存在状態と発色 —— 建染めと顔料浸染およびソーピングに伴う色彩変化 ——	37
--	----

古濱 裕樹

徳山 孝子

藍染における染料と顔料の違いによる心理効果	59
-----------------------------	----

徳山 孝子

古濱 裕樹

藍染における染料と顔料の違いによる心理効果を用いて 人間と AI (ChatGPT) による藍らしい藍の評価	79
---	----

徳山 孝子

解 説

羊毛繊維の酸性媒染染色における クロム後媒染機構の再定義	87
---------------------------------------	----

上甲 恭平

ごあいさつ

このたび、論文集「葆光」第37号を発刊できましたこと、ひとえに皆様の日頃よりの格別なるご指導、ご鞭撻のおかげと、厚く御礼申し上げます。われわれ公益財団法人覚悟会は、淳風美俗の育成に貢献し、繊維染色に関する学術研究に寄与するという2つの目的を車の両輪として、次代を担う青少年に対する德育研修、人に優しい染色と色彩の開発研究に全力を傾けています。また、来場者の活動をより充実したものとするため、「青少年の家・キャンピング指月林」、「繊維染色研究所・付属染料植物園」の環境整備を進めております。

2025年度の来場者数は、1168名で、昨年度（1095名）比6.7%増となりました。

新たな来場団体として、立命館大学（衣笠キャンパス）があります。産業社会学部基礎演習8クラス（2日／1回）と嵐電沿線フジバカマプロジェクト（3日／3回）が行われました。基礎演習8クラスは、学生が主体的に学び、社会的な思考力を身につけるための演習科目で、ゼミ合宿が行われました。フジバカマプロジェクトは、立命館と京福電気鉄道が、「連携・協力協定」（2020年3月13日締結）のもと、SDGs達成への取り組みとして、2021年に立ち上がりました。地域住民と協働で、京都府の絶滅寸前種に指定されている「フジバカマ（キク科の多年生植物）」を増やす活動です。弊財団も苗木を頂き指月林内で育成に取り組んでいます。

創設者矢代仁兵衛翁の言葉として『自愛』があります。「自らを愛するとは、一見して至極簡単のように聞こえるが試みにこれを吟味してみよう。自分を愛することは半面他人からも愛され、且つ信頼されることである。他人を愛したり或いは社会や会社、役立たんとするには、先ず最初に自分を愛し大切にしておかなければ何の役にも立たぬ。かく考えて来ると、すべての目の前の仕事は、他人の為にのみするのではなくて、みな自分の為に帰属することに気がつくと同時に自分と言うものがすべて中心となっていることになる。中心となるには、常々これに応え耐え忍ぶ強固な構えがほしい。世俗の誘惑邪道に打ち勝つ用意が必要である。（心のスキがないように）自愛自重大切な所以はここにあるらしい。」（翁の随筆集「自愛」より）

関税に揺れて万博で盛り上がった昨年に続いて今年もまた、分断による混乱とつながりの誕生が混在する、良くも悪くも賑やかな年になりそうです。政治経済の変動や天災人災がもたらす衝撃に対して、強くしなやかに対応できる「耐えて立ち直る力（レジリエンス）」が求められています。AIとSNSの空間で生きる青少年が「折れないしなやかな強さ」を高めるうえで、翁の言う自分をケアして回復を支える力「自愛」が重要な要素の一つになると感じます。

「繊維染色研究所」では、本年も上甲恭平所長のもと充実した研究が行われました。尚、学術研究員の徳山孝子先生が2025年6月より（学）松蔭女子学院の第20代理事長（神戸松蔭大学学長兼務）に就任されました。また、古濱裕樹先生が、同年4月より千葉大学教育学部家庭科准教授（前職は武庫川女子大学准教授）となられました。先生方の益々のご活躍を心よりお祈り申し上げます。

皆様のご理解ご高配に感謝して、発刊の挨拶に代えさせていただきます。

令和8年3月
公益財団法人覚悟会

ケラチン繊維の酸性染料染色におよぼす表面および内部荷電の影響

上 甲 恭 平

1. 緒 言

葆光 26 巻では、羊毛繊維の酸性染料染色におよぼす酸および塩の作用機構について検討し、正電荷に帯電したアミノカチオン近傍における酸解離イオンの凝集状態の違いが、正電荷の電気的中性度に差異を生じさせ、染浴中の染料アニオンに対する引力に影響をおよぼすことを報告した¹⁾。特に、その影響度が無機酸と有機酸とで異なり、無機酸系では、繊維内部に浸透した染料アニオンと正電荷部位に吸着・凝集した酸イオンとの交換反応が、有機酸系の場合と比較して抑制されることが確認された。これらの結果は、羊毛や毛髪における低分子量酸性染料の染着挙動が、アミノカチオン近傍の微視的環境に強く依存することを示唆している。羊毛や毛髪は側鎖アミノ基を主要な染着座席として有しており、この微視的環境の変化が染着性を支配する重要な因子となる。

ところで、ケラチン繊維である羊毛や毛髪は、繊維表面から内部に至るまで階層のかつ不均一な構造を有しており、特に繊維表面を構成するキューティクル細胞層は、染料の浸透挙動に対する物理的・化学的バリアーとして重要な役割を果たしている。そのため、酸性染料の初期染着挙動の変化は、従来、キューティクル層の損傷や構造変化に伴う染着有効領域の増減という観点から主として議論されてきた^{2,3)}。

しかしながら、上述の羊毛繊維に関する知見が示すように、染着挙動は染着座席の量的変化のみによって規定されるものではなく、染着座席近傍に形成される局所的な荷電環境や微視的構造といった質的要因によっても大きく左右される可能性がある。したがって、各種の物理化学的処理によって引き起こされる酸性染料の染着挙動の変化は、染着有効領域の増減という量的側面に加え、領域内における荷電状態や微環境の変化を含めて総合的に議論する必要があると考えられる。にもかかわらず、これらの処理によって変化する繊維表面および繊維内部における荷電状態が、酸性染料の染着挙動にどのように関与しているかについては、これまで十分な実験的検討がなされていない。特に、表面における電気的特性（例えばゼーター電位）と、繊維内部にお

ける染色挙動や処理依存性との関係を、同一の枠組みで議論した研究は限られている。

そこで、本研究では、被染試料に白髪毛髪を取り上げ、還元・酸化処理により損傷させた白髪毛髪に対する酸性染料の染色挙動を検討することから、酸性染料の染色性におよぼす繊維表面および繊維内部での物理化学構造および荷電状態の影響について考察することとした。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

試料には、市販の白髪毛束（株式会社ビューラックス社製）より 0.5g の重量に揃えた毛束を作製し、その根元部分をコロジオンで固め、市販のシャンプーで洗浄して染色試料とした。染料には、図 1 に示した分子量の異なる試薬 C.I. Acid Orange 7 (MW : 350.32)、C.I. Acid Red 1 (MW : 509.41) および C.I. Acid Red 52 (MW : 580.65) を精製せずに使用した。還元、酸化剤は工業用試薬を、酸、アルカリ、塩は試薬特級品を用いた。

2.2 還元酸化処理方法

2.2.1 処理溶液の調整

還元処理溶液は、濃度 5% (w/w) となるようにチオグリコール酸アンモニウム (ATG) を蒸留水に溶かした後、アンモニア水を用いて溶液 pH を所定の pH に調整することで調製した。酸化処理溶液は、臭素酸ナトリウム (NaBrO_3) 7.5g およびリン酸水素二ナトリウム 2g を蒸留水 100mL に溶解させ、リン酸を用いて溶液 pH を 6 に調整することで作製した。

2.2.2 還元酸化処理

還元処理は、調製した還元溶液を浴比 1 : 30 となるように三角フラスコに入れて、

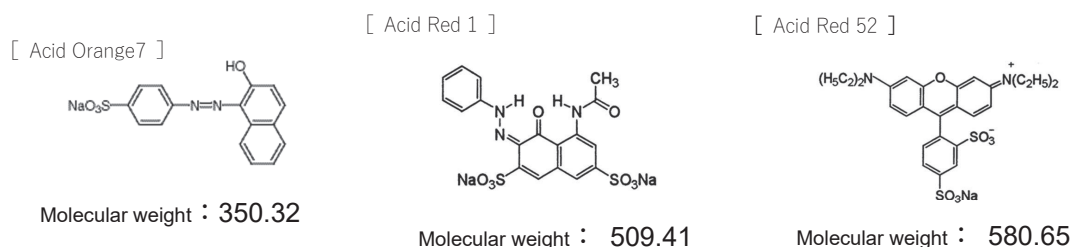


図 1 使用染料の化学構造と分子量

30℃の恒温槽で調温後、予め膨潤させておいた毛束試料を投入し、一定速度の振とう条件下で所定時間（5分、10分、20分）処理を行った。処理後、試料を取り出し、水道水で水洗した後、酸化溶液を用いて酸化処理を行った。酸化処理は還元処理の方法に準じ、還元処理時間と同じ時間処理した。酸化処理後、試料を取り出し、水洗した後自然乾燥させた。

2.3 染色処理方法

染料溶液は、C.I. Acid Orange 7、C.I. Acid Red 1 または C.I. Acid Red 52 を 1% o.w.f となるように正秤し蒸留水に溶解した後、酢酸を用いて溶液 pH を 4 に調整することで作製した。染色は、毛束試料を熱湯と常温水にそれぞれ 10 秒ずつ漬けて膨潤させたものを浴比 1 : 30 となるように調整した染色溶液に投入した後、40℃で所定時間（1分、2分、5分、10分、15分、20分）処理することで行なった。その後、水道水で水洗し、自然乾燥した。

2.4 染着量の測色

染着量は染色試料表面の反射率より求めた染料濃度（K/S 値）より評価した。反射率の測色は、染色試料表面を分光色差計 SA-4000（日本電色工業株式会社製）を用いて測定を行った。求めた反射率をクーベルカムンク関数により K/S 値に変換した後、最大吸収波長の K/S 値を染着量として表した。

3. 結 果

3.1 未処理毛髪の色性

まず、今回使用した染料による未処理毛髪の色性挙動を染料濃度 1% o.w.f、染浴 pH 4.0、浴比 1 : 30、染色温度 40℃ の条件下で求め、その結果を K/S- 染色時間曲線（染色速度曲線）として図 2 に示した。

図 2 に示すように、Acid Orange 7 は染色時間の経過に伴い染着量が緩やかに増加する傾向を示すのに対し、Red 1 および Red 52 では、染着量は初期染着以降ほとんど変化が見られない。この違いは、染料分子の毛髪への浸透性に起因すると考えられる。

毛髪へ染料の浸透性に関しては、Sakai ら⁴⁾が本実験とほぼ同等の染色条件下で分子サイズの異なる染料の毛髪に対する浸透挙動を顕微鏡観察し、短径サイズが 1nm 以上の染料分子の浸透域はほぼ繊維表面層（キューティクル細胞層）に留まり、コル

テックス細胞層へはほとんど浸透しないことを報告している。

この知見を踏まえると、Orange 7 は染色時間の経過とともに繊維内部層（コルテックス細胞層）へ浸透・拡散する一方で、Red 1 や Red 52 のような分子量の大きい染料は、この時間範囲内では内部層（コルテックス細胞層）への浸透が困難であると考えられる。言い換えれば、未処理毛髪に対する Red 1 および Red 52 の染着領域は主に繊維表面層（キューティクル細胞層）に限定され、さらに、pH 4.0、

40℃の染色条件下でコルテックス細胞層に形成される染着有効領域（分子間隙：細孔）のサイズは、Red 1 の分子サイズよりも小さく、Orange 7 分子が侵入可能なサイズであるか、それ以上であると推察される。

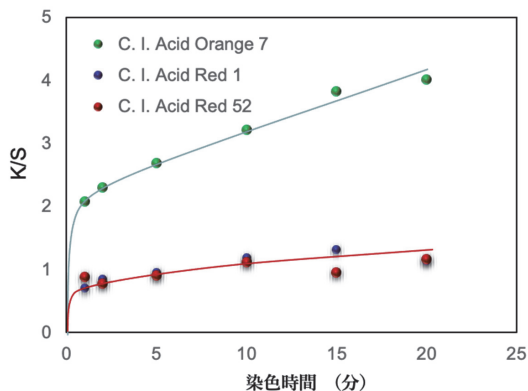


図2 未処理毛髪に対する Orange 7、Red 1 および Red 52 の K/S- 染色時間曲線。

〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染浴 pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

3.2 5% ATG (pH8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 処理毛髪の染色性

3.2.1 還元酸化1回処理の影響

図3に5% ATG (pH 8.5) 水溶液で5分、10分、20分還元処理した後、NaBrO₃ 水溶液により還元時間と同時間酸化した毛髪に対する Orange 7、Red 1 および Red 52 の K/S- 染色時間曲線を示す。

図3Aに示す Orange 7 の場合、還元処理時間が長くなるに伴い染着量（K/S 値）が増加した。この結果は、一連の還元酸化処理によって非晶凝集構造体の構造が弛緩し、Orange 7 が浸透・吸着可能な細孔数が増加したことを示唆している。すなわち、5% ATG (pH 8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) の1回処理のように、還元酸化の影響が比較的弱いとされてきた条件であっても、処理剤がコルテックス細胞層内にまで作用し、非晶凝集構造体の構造を改変し得ることを示している。ただし、本結果からは、凝集構造体内に新たな細孔が形成されたのか、あるいは既存細孔のサイズが拡大したのかについては特定できない。

一方、図3Bに示す Red 1 では、いずれの処理試料においても、未処理試料と比較して染色初期にわずかな染着量の増加が認められたものの、染色の進行に伴う顕著な

増加は見られず、最終的には未処理試料と同様の染着挙動を示した。この結果は、還元酸化処理によってキューティクル細胞層には Red 1 が吸着・浸透可能な細孔が形成された一方で、コルテックス細胞層内には Red 1 が浸透可能な十分なサイズの細孔が形成されていないことを示唆している。

同様に、図 3C に示す Red 52 では、処理毛髪のカ/S 値にばらつきが認められ、むしろ染めの傾向を示したものの、未処理毛髪と比較すると染着量は全体として増加していた。また、その染着量は Red 1 の場合よりも高かった。Red 52 は Red 1 よりも分子サイズが大きいことから、本結果は、Red 52 がキューティクル細胞層内に浸透しただけでなく、キューティクル表面への付着による寄与が大きい結果として解釈される。

以上より、5% ATG (pH 8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) による 1 回処理のような比較的穏やかな還元酸化条件であっても、処理剤はキューティクル細胞層のみならずコルテックス細胞層内に作用し、非晶凝集構造体の構造を改変することが示唆された。さらに、コルテックス細胞層内に形成される細孔サイズは、Orange 7 の分子サイズよりも大きく、Red 1 の分子サイズよりも小さい範囲に分布していると推察される。

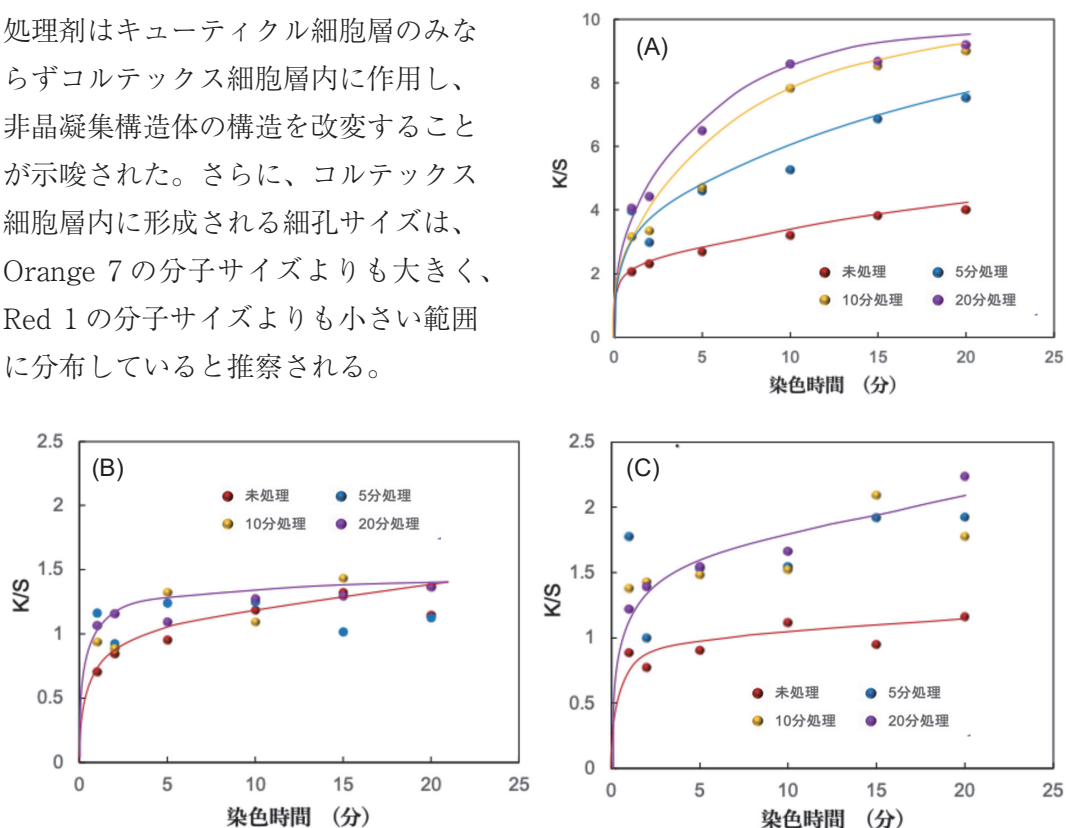


図 3 還元酸化処理時間の異なる 5% ATG (pH 8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 1 回処理毛髪に対する Orange 7 (図 A)、Red 1 (図 B) および Red 52 (図 C) の K/S-染色時間曲線。
 〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染色 pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

3.2.2 還元酸化2回処理の影響

次に、パーマ処理の繰り返しによる影響を調べるために、5% ATG (pH 8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 処理を繰り返した毛髪に対する Orange 7、Red 1 および Red 52 の K/S-染色時間曲線を求め図4に示した。

図4Aに示す Orange 7 では、図3に示した挙動とは明らかに異なっている。還元5分および10分処理試料の K/S-染色時間曲線はいずれも未処理毛髪より低い位置にあり、全染色時間で染着量が減少していることが分かる。一方、還元20分処理試料では、初期染着量は未処理試料より低いものの、染色時間10分以降では未処理を上回る染着量を示した。一般に、還元酸化処理の繰り返しは非晶凝集構造体に大きな影響を及ぼし、染着有効領域が拡大すると予想される。しかしながら、本研究条件下では、1回処理試料で観察されたような顕著な染着量の増加は認められなかった。

一方、図4Bの Red 1 においても、還元5分および10分処理試料では、Orange 7と同様に、K/S-染色時間曲線が未処理試料より低い位置にあり、全染色時間域で染着量の低下が観察された。さらに、還元20分処理試料では、初期染着量は未処理よりやや高い値を示すものの、10分以降の染色時間域ではほぼ同程度の染着量となり、全体として Orange 7 と類似した傾向を示した。

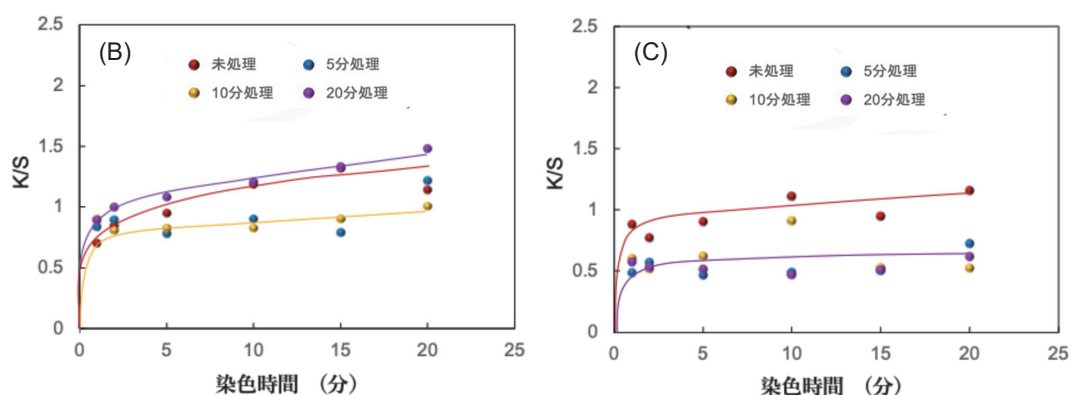


図4 還元酸化処理時間の異なる5% ATG (pH 8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 2回処理毛髪に対する Orange 7 (図A)、Red 1 (図B) および Red 52 (図C) の K/S-染色時間曲線。
〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染浴 pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

これに対し、図 4C に示す Red 52 では、いずれの還元処理条件においても染色曲線は未処理毛髪のそれより低い位置にあり、還元処理によって染着が一様に抑制されていることが分かる。このような Red 1 と Red 52 における染色挙動の差異は、染料分子のサイズや立体構造の違いに起因する繊維表面への吸着性ならびに繊維内部への浸透・拡散挙動の差が反映された結果であると考えられる。

3.3 還元処理条件の影響

還元処理の用いた ATG の pK_a (SH) は 10 付近であることから、各還元剤水溶液中のジスルフィド (-SS-) 結合の還元に寄与する初期チオレートアニオン濃度を Henderson-Hasselbalch 式より求めると、5% ATG (pH 8.5) 水溶液では 0.0140mol/L、5% ATG (pH 9.5) 水溶液では 0.1101mol/L、10% ATG (pH 9.0) 水溶液では 0.0833mol/L となる。したがって、チオレートアニオン濃度が高くなるほど -SS- 結合の開裂も増大すると考えられる。そこで、還元溶液 pH を高め還元作用を強めた還元処理の影響を調べるため、還元処理溶液の pH 条件を pH 9.0 および pH 9.5 とした処理試料に対する染色挙動について検討した。

3.3.1 Orange 7 染色系

図 5 に、還元酸化処理条件として 10% ATG (pH 9.0)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) および 5% ATG (pH 9.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) を使い、還元処理時間を 20 分とした場

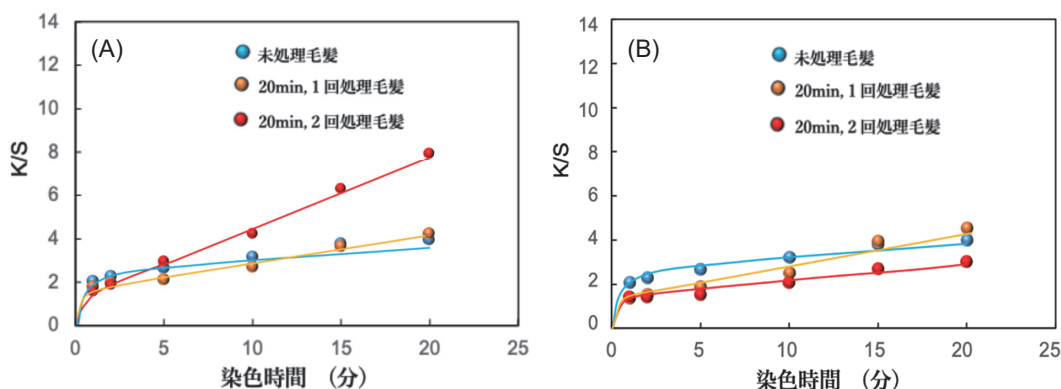


図 5 還元酸化処理条件を 10% ATG (pH 9.0)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) [図 A] および 5% ATG (pH 9.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) [図 B] とし、還元処理時間を 20 分として 1 回および 2 回処理した毛髪に対する Orange 7 の K/S- 染色時間曲線。

〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染浴 pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

合に、これらの処理を1回または2回施した毛髪に対する Orange 7 の K/S- 染色時間曲線を示した。

図 5A に示す pH 9.0 した場合、20 分還元処理を1回施した毛髪では染色初期における立ち上がりが緩やかであるが、その後の染色時間領域にわたり未処理毛髪とほぼ変わらない染色挙動を示した。この挙動は図 4 に示した pH 8.5、2 回目 10 分処理毛髪での染色挙動と類似の挙動である。これに対して、20 分還元処理を2回行った毛髪では、極初期染着は抑えられているが、5 分以後染色時間が長くなるに伴い K/S 値は単調に増加し未処理毛髪を明確に上回っている。この挙動は、還元処理での -SS- 結合の開裂に伴う構造変化が、pH 8.5 でのそれに比べ Orange 7 が浸透し得る細孔あるいは染着部位を増大させていることを示唆している。

一方、図 5B に示す pH 9.5 では、還元酸化処理回数の増加に伴い、K/S- 染色時間曲線は全体として下方にシフトし、かつ初期の立ち上がり勾配が小さくなる傾向が認められる。すなわち、還元処理を1回施した毛髪では染着挙動は未処理毛髪と類似した形状を保ちながらも、全体的に低い K/S 値を示すのに対し、2 回処理毛髪では曲線はより平坦化し、染料の内部への浸透拡散を抑制されていることが示唆される。

3.3.2 Red 1 染色系

図 6 は、10% ATG (pH 9.0)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 条件下で 5 分、10 分、20 分間の還元酸化処理を1回または2回施した毛髪に対する Red 1 の K/S- 染色時間曲線である。

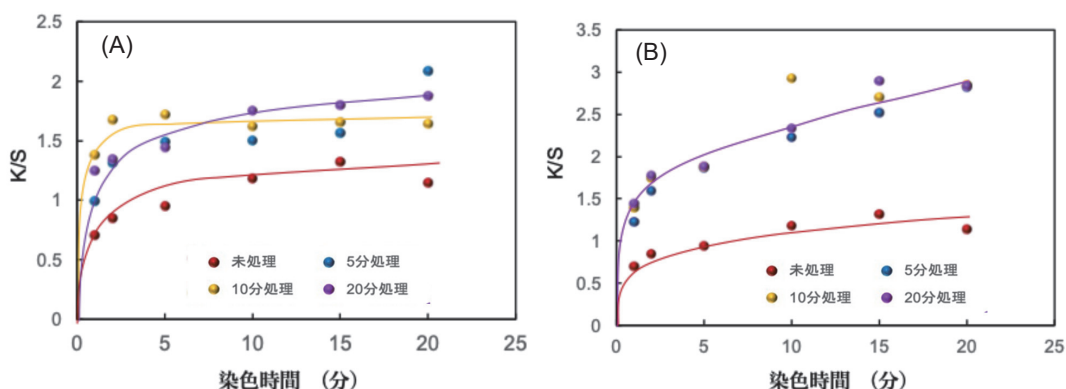


図 6 還元酸化処理時間の異なる 10% ATG (pH 9.0)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 1 回 (図 A) および 2 回 (図 B) 処理毛髪に対する Red 1 の K/S- 染色時間曲線。

〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染浴 pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

1 回処理毛髪 of 曲線形状 (図 6A) に着目すると、いずれの処理試料においても染色初期における K/S 値 of 増加が未処理毛髪 of それと比べ大きい。その後の挙動では、10 分処理毛髪 は平坦化し染料 of 内部へ of 浸透拡散が抑制されているのに対して、20 分処理毛髪 では初期染着は低くい が、時間 of 経過とともに徐々に染着量が増加する挙動を示している。

一方、図 6B に示した 2 回処理毛髪 では、処理時間 of 違いによる曲線形状 of 差異はほとんど認められず同一 of 速度曲線を描き、全体として未処理毛髪 of K/S 値よりも高く位置している。このことより、処理 of 反復により染着量が増大していることが分かる。ただし、1 回処理毛髪 と比較すると、染色初期における K/S 値 of 増加は相対的に抑制されているという違いが認められる。

これらの結果は、図 4B に示した 5% ATG (pH 8.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 2 回処理の結果とは異なり、処理により顕著に染着量は増大している。毛髪に対する ATG の作用は、毛髪 of 靱性強度を支配している -SS- 結合を切断するように働き、構成成分 of 可塑化を促進することで染着可能領域 of 拡大に寄与すると考えられている。このことから、pH 9.0、10% ATG 水溶液での 1 回処理での作用効果は、pH 8.5、5% ATG 2 回処理 of 効果よりも強く、染着域周囲 of 成分組織 of 可塑化が促進されたことを示唆している。

続いて、5% ATG (pH 9.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 条件下で 5 分、10 分、20 分間の還元酸化処理を 1 回または 2 回施した毛髪に対する Red 1 の K/S- 染色時間曲線を図 7 に示す。

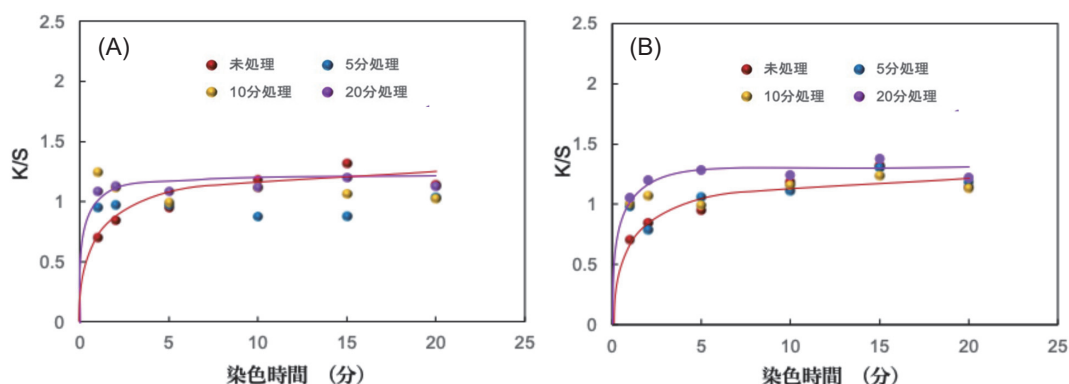


図 7 還元酸化処理時間 of 異なる 5% ATG (pH 9.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 1 回 (図 A) および 2 回 (図 B) 処理毛髪に対する Red 1 の K/S- 染色時間曲線。

〈染色条件〉: 染料濃度: 1% o.w.f、染浴 pH: 4.0、浴比: 1: 30、染色温度: 40℃。

図 7A に示した 1 回処理毛髪では、いずれの処理試料においても染色初期における K/S 値の増加が未処理毛髪のそれと比べ大きくなっているが、その後の挙動では、いずれの試料においても染着量の増加は見られず、曲線は平坦化しており、染着量は未処理とほぼ同程度にとどまっている。特に 5 分処理毛髪では、染色開始後 5 分以後の曲線が未処理毛髪のそれより低い位置にあり、未処理毛髪よりも染料の内部への浸透・拡散が抑制されていることが示唆される。

一方、図 7B に示した 2 回処理毛髪では、染色曲線全体は 1 回処理毛髪試料のそれと類似した傾向を示している。しかし、染色 10 分以降では、いずれの試料においても時間の経過とともに徐々に染着量が増加する挙動が見られ、特に、20 分処理試料の染着量は未処理のそれより上回っている。

3.3.3 Red 52 染色系

図 8 に 10% ATG (pH 9.0)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 条件下で還元酸化処理時間および処理回数の異なる毛髪試料に対する Red 52 の K/S- 染色時間曲線を示した。

1 回処理毛髪の結果 (図 8A) では、いずれの処理試料においても、処理時間の増加に伴って初期 K/S 値が高くなり、それ以後はいずれも時間の経過とともに徐々に染着量が増加する挙動を示した。このことから、1 回処理により染料の内部への浸透・拡散が促進されていることが示唆される。

これに対して、図 8B に示した 2 回処理毛髪では、いずれの試料においても染色初期から時間の経過に伴い著しく染着量が増大する挙動を示したが、還元酸化処理時間

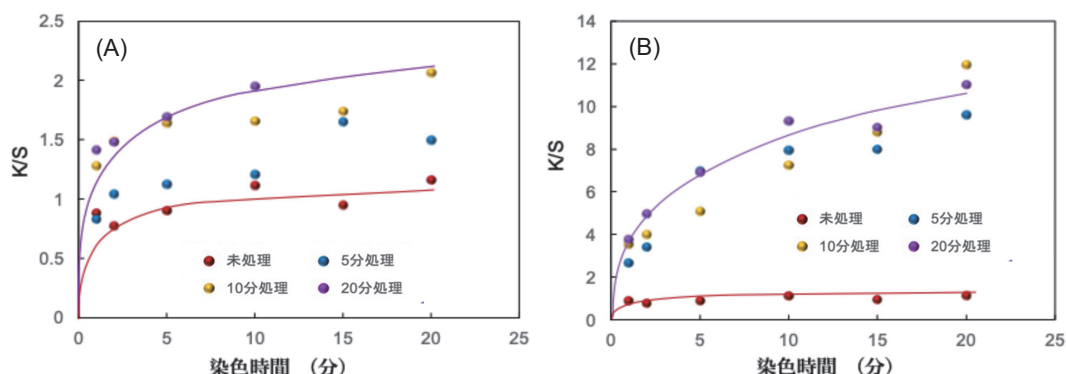


図 8 還元酸化処理時間の異なる 10% ATG (pH 9.0)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 1 回 (図 A) および 2 回 (図 B) 処理毛髪に対する Red 52 の K/S- 染色時間曲線。

〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染浴 pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

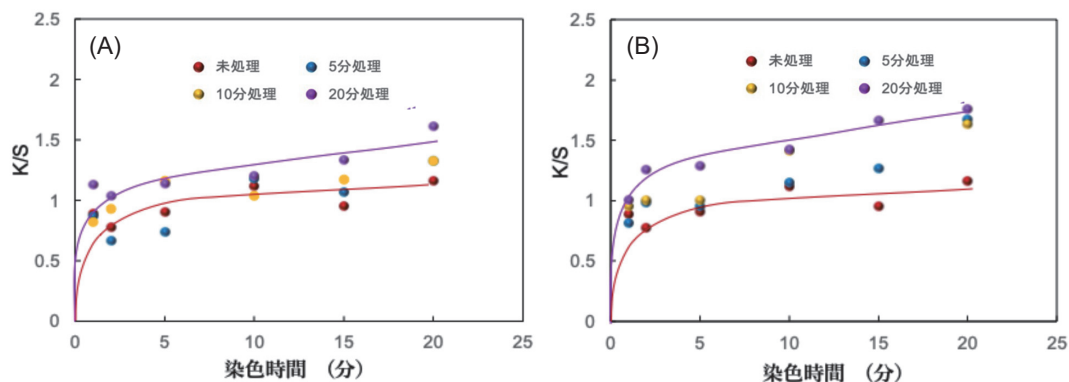


図9 還元酸化処理時間の異なる5% ATG (pH 9.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 1回 (図A) および2回 (図B) 処理毛髪に対するRed 52のK/S-染色時間曲線。
 〈染色条件〉：染料濃度：1% o.w.f、染浴pH：4.0、浴比：1：30、染色温度：40℃。

の違いによる染着量の差異はほとんど見られず染着量はほぼ同程度となっている。

続いて、5% ATG (pH 9.5)/7.5% NaBrO₃ (pH 6) 条件下で図8と同様の処理を行った毛髪に対するRed 52のK/S-染色時間曲線を図9に示す。

図9Aに示した1回処理毛髪の染色曲線全体は、未処理試料のそれと類似した形状を示し、20分処理試料の染着量は未処理のそれより上回っている。この染着量の増大は図8Aに示した処理試料のそれよりは低い値にとどまっている。

同様に、図9Bに示した2回処理毛髪においては、いずれの処理試料の染色曲線も1回処理毛髪の各曲線と概ね類似した形状を示しているが、染着量は全体としてわずかに高い傾向が認められる。

4. 考 察

本研究では、還元酸化処理条件および処理回数の違いが、分子構造の異なる酸性染料の毛髪への染着挙動におよぼす影響を系統的に検討した。その結果、染料種および処理条件によって、内部浸透・拡散が促進される場合と、逆に抑制される場合の双方が観察され、染着挙動は単一の因子では説明できないことが明らかとなった。これらの結果は、還元酸化処理に伴う毛髪の物理化学的構造変化、すなわち細孔構造の形成・変化と、表面および内部に生成する負電荷の影響が競合的に作用している可能性を示唆している。本考察では、これらの挙動を毛髪側の構造変化と電荷状態の影響を考察した上で、染料分子構造に基づく染着機構の違いについて総合的に議論する。

上述したように、還元酸化処理により毛髪中の-SS-結合が切断され、その後の再

酸化過程を経て再配列が生じることはよく知られている⁵⁾。この一連の化学変化は、ケラチン分子鎖間の凝集状態を弛緩し、コルテックス細胞層内に染料分子の侵入を可能とする細孔の物理的構造に変化をもたらすと考えられる^{6,7)}。また、この化学反応過程において、-SS-結合の一部が不可逆的に酸化され、システイン酸 (CySO_3H) が生成することも知られている^{8,9)}。この反応により、毛髪中には新たな負電荷が導入され、細孔およびその周辺の電気化学的性質が大きく変化すると考えられる^{6,8)}。この細孔および周辺の物理化学的構造変化の影響は、Orange 7 の染着挙動において最も明瞭に反映している。

そこで、図4と図5を詳しく解析することとした。図10は、解析用に書き換えた図4と図5のK/S-染色時間曲線である。

図10Aに示した1回処理毛髪の染色曲線において、図中①で示した初期染着量(K/S値)に着目すると、処理時間の増加に伴い初期染着量が増大していることがわかる。この結果は、還元酸化処理により毛髪表面層への染着が促進されていることを示している。すなわち、処理に伴って毛髪表面を構成するキューティクル細胞層の構造が変化し、染料が吸着可能な表面領域が増加した結果、初期染着量が増大したものと考えられる。

次に、図10Aの図中②で示した直線部分は、繊維内部を構成するコルテックス細胞層における見かけの染着速度、すなわち染料の内部拡散挙動を反映している。処理時間ごとに直線の傾きを比較すると、いずれの処理毛髪においても直線の傾きは未処理毛髪より傾きが大きくなっており、還元酸化処理によってコルテックス細胞内での染料拡散が促進されていることが示される。このことから、還元酸化処理によりコルテックス細胞層においても構造弛緩が生じ、染料分子の拡散が容易な細孔が形成され

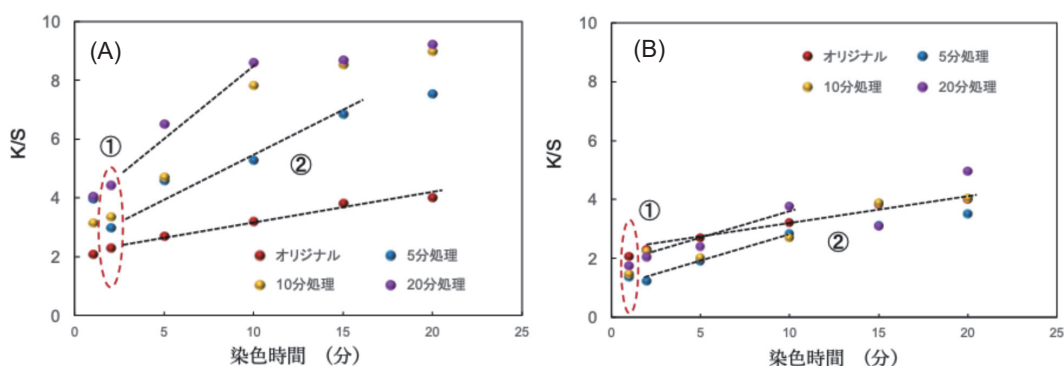


図10 (A) および (B) は、それぞれ図4 および：図5の解析用グラフ

ているものと考えられる。

一方で、10分処理毛髪と20分処理毛髪の直線の傾きには明確な差は認められなかった。この結果は、両試料におけるコルテックス細胞内での染料拡散速度自体には大きな違いがないことを示している。しかしながら、染色時間全体を通じた染着量には差が認められることから、この差異は拡散速度の違いではなく、この現象は、コルテックス細胞の細胞膜表面での染料の有効表面濃度の増大に起因すると考えられる。すなわち、還元酸化処理による化学反応によりコルテックス細胞層の細胞膜複合体の構造が変化することで、染着に寄与する細胞膜上での有効表面積が増大し、コルテックス細胞内への染料の浸透が増大した結果、染着量が増大したものと解釈できる。

次に、図10Bに示した2回処理毛髪の染色曲線に着目すると、図中①で示した初期染着量は、5分処理毛髪で最も低下し、10分および20分処理毛髪では増加して未処理毛髪とほぼ同等の値を示している。2回目の還元酸化処理により、繊維表面および内部の構造変化は1回処理よりも進行しており、本来であれば物理的染着サイトは増加していると考えられる。それにもかかわらず初期染着量が増加せず逆に減少したことは、処理によって形成された染着サイトが、必ずしも染料アニオンの吸着に有利に作用していないことを示唆している。

一方、図中②で示した直線の傾きは、処理試料間で大きな差は認められないものの、未処理毛髪よりは大きく、還元酸化処理によりコルテックス細胞内での染料拡散が依然として促進されていることがわかる。ただし、この傾きは1回処理毛髪のそれと比べると小さく、2回処理ではコルテックス細胞内での染料拡散も部分的に抑制されていることが示唆される。

これらの初期染着量の低下および拡散挙動の抑制要因の一つとして、酸化処理に伴う CySO_3H の生成に起因する繊維表面および繊維内部での荷電状態の変化が挙げられる。酸化により生成した CySO_3H は、染色時の染浴pH (pH 4) 条件下で解離し、システイン酸アニオン (CySO_3^-) として存在する。その結果、繊維表面および繊維内部が負に帯電し、染料アニオンに対して静電的斥力が作用することで、染料の吸着および拡散が抑制されたものと考えられる。

以上のように、Orange 7の染着挙動は、還元酸化処理によって誘起される毛髪内部の細孔構造変化と、 CySO_3H 生成に伴う荷電環境の変化という二つの要因が競合的に作用した結果として理解される。すなわち、物理的には内部拡散を促進しうる構造変化が生じる一方で、化学的には負電荷の増加による静電的斥力が染着挙動を修飾し、そのバランスが処理条件や処理回数によって変化することが示された。

しかしながら、図 6-9 に示した分子量および分子構造の異なる Red 1 および Red 52 の染着挙動を見る限り、還元酸化処理による染着挙動の差異を毛髪側の構造変化のみによって一義的に説明されるものではないことを示している。そこで、まず Red 1 および Red 52 の浸透・染着特性と、それらに共通する変化および相違点について整理する。

Red 1 および Red 52 の染着挙動を比較した結果、還元酸化処理条件、とりわけ還元溶液の pH に依存して染着量の挙動が大きく変化することが明らかとなった。これは、Orange 7 で示された「物理的構造変化と荷電環境の競合」という枠組みが、染料種によって異なる形で顕在化することを示している。まず、pH 8.5 条件下では、Red 1 は還元処理によって初期染着量がわずかに増加するものの、その後の染着量は未処理と同等あるいは低下する傾向を示した。一方、Red 52 は処理時間の増加に伴い染着量が増大し、特に長時間処理では未処理を上回る値を示した。これらの結果は、還元酸化処理によって繊維表面層に形成された細孔構造および荷電状態の変化が、Red 1 に対しては内部浸透を抑制する方向に作用する一方で、Red 52 に対しては表面付着あるいは吸着を促進する方向に作用したことを示唆している。

さらに、pH 9.0 および pH 9.5 条件下では還元作用がより強く発現し、繊維内部の細孔サイズが拡大していることが示唆された。しかしながら、このような物理的拡散条件の改善にもかかわらず、Red 1 の染着量は依然として未処理と同等あるいは低下する傾向を示し、Red 52 は処理時間に伴って染着量が増大した。すなわち、還元酸化処理により細孔サイズが Red 52 分子の浸透を許容する大きさに達しているにもかかわらず、分子量の小さい Red 1 の染着量が Red 52 より低いという逆転現象が観察された。以上の結果は、Red 1 においては、還元酸化処理によって形成された細孔構造が存在するにもかかわらず、染料分子の繊維内部への浸透が抑制されていることを示している。この挙動は、還元酸化処理に伴うコルテックス細胞層での化学構造変化、特に、 CySO_3H に起因する負電荷の増加が、染料分子との間に強い静電的斥力を生じさせた結果、内部浸透が阻害されたものと解釈される。一方、Red 52 は分子サイズが大きく、物理的には繊維内部への深部浸透が困難であるが、還元酸化処理による表面構造の改変や荷電状態の変化によって、染料分子の表面付着あるいは内部への浸透・吸着が促進され、結果として染着量の増大につながったと考えられる。

このことは、染着挙動が毛髪側の物理化学的構造変化のみによって決定されるのではなく、染料分子の分子構造、とりわけ分子サイズや官能基配置に由来する荷電分布の違いが、処理によって形成された荷電環境との相互作用を通じて大きく寄与してい

ることを示している。そこで、Red 1 および Red 52 の染料分子自身の構造特性、すなわち分子内電荷分布および立体構造（図 11）に着目することにより矛盾なく理解することができる。

図 11 に示したように、Red 1 はアゾ系酸性染料であり、分子骨格（ナフタリン環）にスルホン酸基（ $-\text{SO}_3^-$ ）を有する二塩基酸染料であり、スルホン酸基が分子内で異なる部位に分散して配置されているため、分子全体に負電荷が分布していると考えられる。このような電荷分布を有する染料分子は、還元酸化処理により細孔および細孔周辺に生成した負電荷と広い面積で静電的斥力を受けやすく、コルテックス細胞への浸透の段階で抑制される。その結果、Red 1 は主としてキューティクルおよび表層近傍での染着可能域の増大に伴う染着が進行するが、コルテックス細胞層内部への浸透は限定的となる。

一方、Red 52 は、アントラセンの中心のベンゼン環をピラン環に置き換えた 3 環構造であるキサンテン環とピラン環にベンゼン環が導入されたベンゾピラン骨格を骨格構造とし、キサンテン環に置換基としてジエチルアミノ基 $[-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ をベンゼン環にスルホン酸基（ $-\text{SO}_3^-$ ）を 2 基導入したローダミン系の蛍光性酸性染料である。これらのスルホン酸基が同一分子骨格上に配置されていることから、分子内に顕著な電荷異方性を生じる¹⁰⁾。このような異方的電荷分布を有する分子は、界面において分子配向を調整することで静電的反発を最小化しうることが、コロイド科学や界面化学において広く知られている¹¹⁾。Red 52 においても同様に、毛髪表面の負電荷に対し、分子が最も反発の小さくなる向きを取ることで侵入障壁を部分的に低減し得ると考えられる¹²⁾。そのため、ほとんどの条件では侵入が抑制される一方で、特定条件下（図 8B）においては、電荷異方性に起因する配向緩和が起こり、通常は越えがたい表面電荷障壁を超えてコルテックス内部へ浸透・拡散したと推察される^{11, 12)}。こ

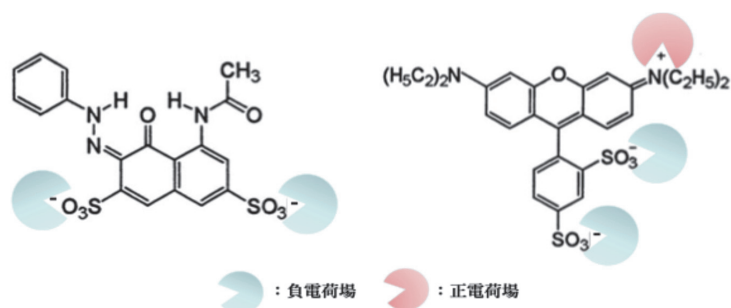


図 11 Acid Red 1 および Acid Red 52 分子の官能基配置と荷電分布。

の“分子配向による界面エネルギーの最適化”は、界面活性剤の吸着や有機色素の膜透過挙動においても報告されており、本研究で示された結果とも一致する。さらに、本分子が持つ電子供与性ジエチルアミノ基は局所的な正電荷性を与え、毛髪内部に存在する負電荷との静電相互作用を緩和する役割を果たす^{10, 12)}。これにより、単純なアニオン染料には見られない“部分的な静電的引力”が生じ、表面への付着および内部への吸着が促進された可能性がある。すなわち、Red 52の染着挙動は、分子全体の平均電荷ではなく、電荷分布の異方性と局所電荷の組み合わせが支配的に寄与することを示唆している。以上のように、Red 1とRed 52の染着挙動の差異は、分子サイズの違いに加え、分子内電荷分布および立体構造の差異に起因する表面負電荷および内部負電荷との相互作用様式の違いによって生じたと結論づけられる。

以上のことを総合すると、本研究で観察された酸性染料の染着挙動は、①還元酸化処理による細孔形成、②表面および内部に生成する負電荷、③染料分子構造に由来する相互作用特性、という三つの要因を順に考慮することで初めて整合的に理解することができる。染着機構はこれらの因子のいずれか一つに支配されるのではなく、処理条件や染料特性に応じて支配因子が切り替わる動的な過程であると言える。

結 論

本研究では、分子量および分子構造の異なる3種の酸性染料（Acid Orange 7、Acid Red 1、Acid Red 52）を用い、還元酸化処理条件の違いが毛髪への酸性染料の染着挙動に及ぼす影響を検討した。その結果、いずれの染料においても還元酸化処理によって染着挙動が変化することが確認されたが、その変化の様相は染料ごとに大きく異なっていた。これら得られた一連の結果および考察から、還元酸化処理毛髪における酸性染料の染着挙動は、緒言で述べたようなキューティクル細胞層による染料浸透バリアの崩壊に伴う初期染着挙動の変化といった一義的な概念では捉えられものではなく、細孔構造の形成・変化という物理的要因と、表面および内部に生成する負電荷という電気化学的要因、さらに染料分子構造に由来する相互作用特性が相互に競合・協調することで決定される多層的かつ動的な現象であることが明らかとなった。特に、処理条件や処理回数の違いによって支配因子が切り替わる点は、従来の単純な分子サイズ依存モデルでは説明できない重要な特徴である。

本研究は、還元酸化処理毛髪における酸性染料染着機構を多因子相互作用に基づく枠組みとして整理した点に意義があり、今後の毛髪染色プロセス設計や染料設計に対して有用な指針を与えるものと位置付けられる。

参考文献

- 1) 上甲恭平, 酸性染料染色における添加塩の役割と作用機構, 葆光, 26, 3-19 (2015).
- 2) 上甲恭平, 古賀城一, 黒木宣彦, 延伸羊毛の染色速度Ⅰ — 表面形態変化と初期染色速度 — 繊維学会誌, 42, T308-T311 (1986).
- 3) 上甲恭平, 古賀城一, 延伸羊毛の染色速度Ⅲ — 初期染色速度と繊維表面の親水性と関係 —, 繊維学会誌, 44, 46-51 (1988).
- 4) M. Sakai, S. Nagase, T. Okada, N. Satoh, K. Tsujii, A Universal Structural Model for Human Hair to Understand the Physical Properties 2. Mechanical and Permeation Behaviors, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 2169-2177 (2000).
- 5) C. R. Robbins, Chemical and Physical Behavior of Human Hair, Springer, 5th ed., (2012).
- 6) C. R. Robbins, C. Reich, A. Patel, Adsorption to keratin surfaces: a continuum between charge driven and hydrophobically driven processes. J. Soc. Cosmet. Chem., 45, 85-94. (1994).
- 7) C. B. Lourenço, E. C. Fonseca, A. L. Santos, A. R. Baby, M. V. R. Velasco, Methods to study penetration of materials into human hair. Int. J. Cosmetic Science, 43, 113-122. (2021).
- 8) T. Gillece, L. Senak, R. L. McMullen, Characterization of Bleached Hair, J. Cosmet. Sci., 72, 519-546 (2021).
- 9) A. Ito, Y. Yamamoto, T. Okajima, S. Seta, Mapping of cysteic acid in human hair. Advances in X-Ray Chemical Analysis, 43, 161-167 (2012).
- 10) J. L. Turnbull, E. W. Miller, An open and shut case? Chemistry to control xanthene dyes, Trends in Chemistry, 6, 164-172 (2024).
- 11) J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 3rd ed.; Academic Press, (2011).
- 12) I. Lopez Arbeloa and K. K. Rohatgi-Mukherjee, Solvent and concentration dependence of the absorption and fluorescence spectra of rhodamine B. Formation of dimers, Chemical Physics Letters, 128(5-6), 474-479. (1986).
- 13) J. Y. Zhu, G. C. Bazan, Molecular orientation of membrane dyes, Cell Reports Physical Science, 4, 101429 (2023).

植物染料染色における金属媒染の一考察

— 先媒染による発色効果の検討 —

坂 田 佳 子

1. 緒 言

植物染料は総じて色素の繊維に対する吸着力が弱いため、染色において金属媒染により色素と金属の錯体を繊維中で生成させ、多色発色に加えて堅牢度の向上に繋がることが周知されている。

媒染法には大きく分けて先媒染、中媒染そして後媒染の3方法があり、先媒染は代表的な茜のほかに紅花、紫草など赤～紫系発色の染料への使用が主で、一般的には後媒染が多用され植物色素の大部分を占める黄～茶系の発色が得られるフラボノール系色素の多くは後媒染で行われている。

これまで各植物染料と対応する媒染方法について記した文献は少ない中で、吉岡¹⁾は後媒染が多い理由として、「タンニン酸のように溶解力がよく繊維に対して親和力の高いものは後処理の方が染着力が強く、茜や紫根のように水に対する溶解力も弱く親和性も弱いものは先媒染が適している」と色素の溶解性を元に色素と繊維間の親和力の強弱に関係することを述べているが、これまで両者の媒染法を比較した報告や実証データは見当たらず根拠に乏しい。

従来、この分野の研究者達は山崎青樹^{2,3)}と斌⁴⁾や吉岡^{1,5)}の書籍から伝統的染色方法を継承し、ことさら媒染方法の違いによる色目の影響については注目してこなかったことが推察される。著者もその一人であるが、昨年の「花梨」の研究⁶⁾における先媒染と後媒染染色布の測色結果では、使用した4種の金属はいずれも先媒染の方がK/S- λ 曲線は高く表れた。また、それら先媒染染色布の洗浄および耐光堅牢度試験においても良好な結果が得られた。

本研究では今まで後媒染が使われている黄系発色の「楊梅」^{やまもも}「荊安」^{かりやす}「枇杷」^{びわ}および赤色系の「蘇芳」を染材に用いアルミ、銅、クロム、鉄の4種金属による先媒染と後媒染の色目について、関連する論文データ^{7,8)}を参考に染色条件も含め検討を行った。実験では何れの染色結果も分光測色によるクベルカームンク式から得たK/S- λ 曲線を元に比較検討し、堅牢性についての試験評価も行った。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

- ・ 染 材：楊梅生葉、枇杷生葉（「指月林」採取 2025）、苧安乾葉（「指月林」採取 2024）、蘇芳チップ（田中直染料店）
- ・ 試 料：絹羽二重（田中直染料店）
- ・ 試 薬：炭酸ナトリウム、酢酸、硫酸カリウムアルミニウム 12 水、酢酸銅、硫酸クロム（Ⅲ）、硫酸鉄（Ⅲ）……1 級試薬

2.2 方法

- ・ 抽 出：楊梅、枇杷、苧安は 50g を水洗後に粗碎しネット袋に入れ、水 1.5L を加えて 90℃、30 分煮沸後に廃液、残渣に新たに水 1.5L を入れ 90～100℃で 60 分煮沸後、濾過した。蘇芳は 30g をネット袋に入れ、水 700ml を加えて 90℃、30 分煮沸後に濾過し 1 回目抽出液を得て、残渣に新たに水 700ml を加え 90～100℃で 30 分煮沸し濾過後、1 回目抽出液と合わせた。
浴比変化…苧安は 25g と水 750ml を加え 90℃、15 分煮沸後廃液し、新たに水 750ml を入れ 90℃、30 分抽出。蘇芳は 10g に水 700ml を加え 90℃、60 分抽出後、濾過した。
- ・ 媒染液：アルミ、銅、クロム、鉄は各 0.01mol/L 溶液を原液、あるいは pH 7～8 に調整し使用した。
- ・ 先媒染：絹布 5.0g と各媒染液 200ml を蓋付バット容器に入れ、40℃恒温槽内で 30 分振とうした（浴比 1：40）。その後 2 回軽く水洗、ろ紙上で自然乾燥した。
浴比変化…先と後媒染ともに 3 種の浴比（1：50、1：125、1：250）となるようアルミ液と布を共栓三角フラスコに入れ、恒温槽で 40℃、30 分振とうした。
- ・ 染 色：楊梅、枇杷、苧安…抽出液（原液）と pH 8 に調製した染液を個別に用意し、4 種の先媒染布と抽出液 80ml を個別に三角フラスコに入れ恒温槽で 80℃、60 分振とう（浴比 1：217）、染色後は 2 回水洗、ろ紙上で自然乾燥した。
蘇芳…抽出液を前述同様に調整し使用した（浴比 1：186）
- ・ 後媒染：金属溶液（pH 7～8 調製）と染色絹布を個別に三角フラスコに入れ、恒温槽内で 40℃、30 分振とう（浴比 1：125）、媒染後は 2 回水洗、ろ紙上で自然乾燥した。
- ・ 洗浄試験：各染色媒染布をそれぞれ中性洗剤（2.5ml/L）で 40℃、30 分恒温槽内で振とうした（浴比 1：90）。

- ・耐光試験：染色媒染布をブルースケール（日本規格協会）の3級退色まで自然光で照射した。
- ・測色：染色布の表面濃度は分光反射率からクベルカームンク式により求めたK/S値を測定した。
- ・測定機器：分光光度計：(株)日立製作所（UH5210）
分光測色計：(株)コニカミノルタ（2600d）

3. 結果および考察

3.1 「楊梅」染色媒染布のK/S- λ 曲線

「楊梅」の色素はフラボノール類のミリセチンであることは既に明らかになっている⁹⁾。

通常は主に樹皮が使用されるが本実験ではタンニン成分の少ない葉を使用した。水で抽出後の原液（pH 5.7）と pH 8 調整液の吸収スペクトル曲線をミリセチンの構造と共に図 1 に示す。図中の 2 曲線は 350 と 270nm 付近に吸収をもつ類似波形であるが原液曲線は pH 8 曲線より低下しており、pH が高くなると吸光度

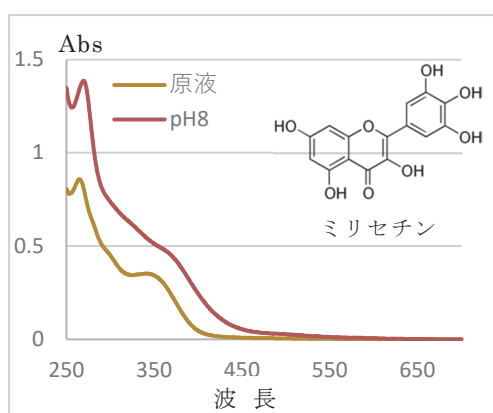


図1 楊梅抽出液の吸収スペクトル
水抽出：90℃／60分（×10）

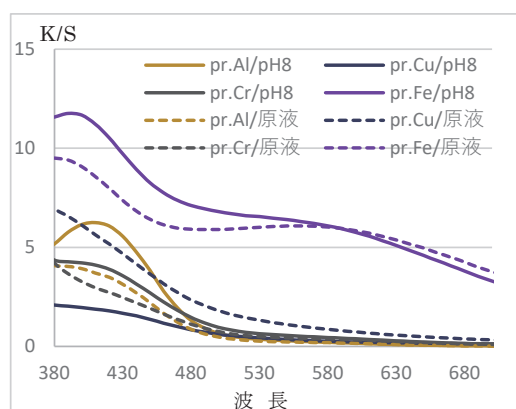


図2 楊梅先媒染布のK/S- λ 曲線
染色：原液／pH 8、80℃／60分
先媒染（pr）：pH 無調製、40℃／30分

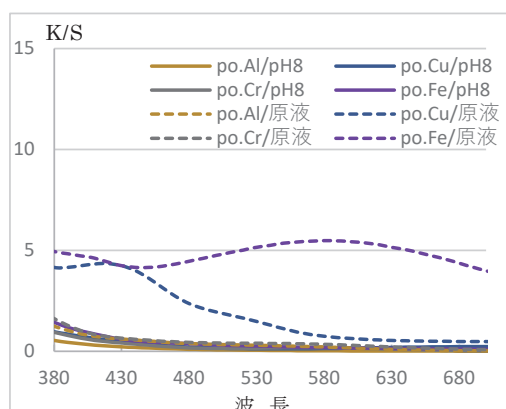


図3 楊梅後媒染布のK/S- λ 曲線
染色：原液／pH 8、80℃／60分
後媒染（po）：pH 5.7 調製、40℃／30分

が増加し色目が深くなることがわかる。この2種の抽出液を用いて4種の金属先媒染布を染色した結果を図2のK/S- λ 曲線に示す。4種金属曲線のアルミ（pH 8）以外はブロードな曲線で目視ではアルミは辛子、銅は淡土、クロムは黄土、鉄は灰褐色を呈し、銅を除くと原液よりも pH 8 曲線の方が K/S 値が高く表れた。すなわち銅以外は染浴 pH が高くなると金属との結合が増加することが窺える。

一方、後媒染については先媒染と同様に原液と pH 8 染液で絹布を染色後、其々 pH 5.7 調製液および無調整金属液 Al（pH 3.9）、Cu（pH 5.9）、Cr（pH 3.1）、Fe（pH 4.7）に分けて処理したところ、2種の媒染後の染色結果は極めて近似色となったため図3には pH 5.7 調製（銅は無調整）の K/S- λ 曲線を示す。図中の原液染色の鉄と銅はブロードな曲線で鈍色を呈するも、他はほとんど吸収が認められず極淡色となった。このように後媒染において鉄と銅以外の色目は表れず金属液の pH を上げても先媒染のような発色を得ることは困難であった。

3.2 「茺安」染色媒染布の K/S- λ 曲線

古来、「茺安」は身近な黄色染料として多用され、主たる色素はルテオリンである^{9,10)}。得られた抽出原液（pH 5.5）と pH 8 調製液の吸収スペクトルと色素構造を図4に示す。図中の原液には 330nm 付近に明瞭なピークが認められるが、pH 8 曲線ではピークは長波長側の吸収増に引っ張られてほぼ消失した。これら2種の抽出液を用いて3.1と同様に4種の先媒染布を染色し得られた結果を図5の K/S- λ 曲線に示す。図中の原液曲線は pH 8 曲線に比べブロードな波形で、銅を除くと pH 8 曲線の方が K/S 値は高く明瞭で、目視ではアルミは黄金、銅は淡金茶、クロムは金茶、鉄は深茶褐色を呈した。一方、後媒染は抽出原液で染色後に pH 5 と 7 に調整の2種金属液で処理し得られた K/S- 曲線を図6に示す。図中の波形は図5に比べ大きく低下し、銅は pH 5 曲線の K/S 値が高くなるが、クロムの近似曲線以外は pH 7 曲線の方が高く表れた。しかし図5と比べ後媒染は明らかに先媒染の表面染料濃度には及ばなかった。

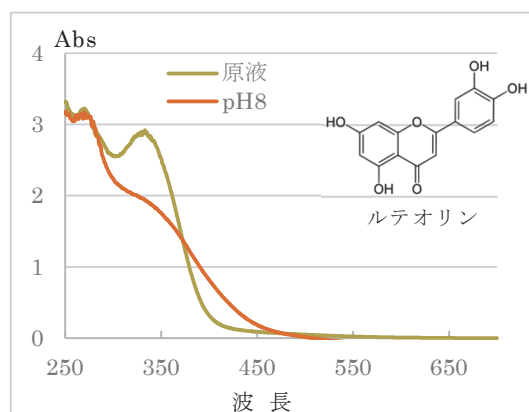


図4 茺安抽出液の吸収スペクトル
水抽出：90℃／60分（×10）

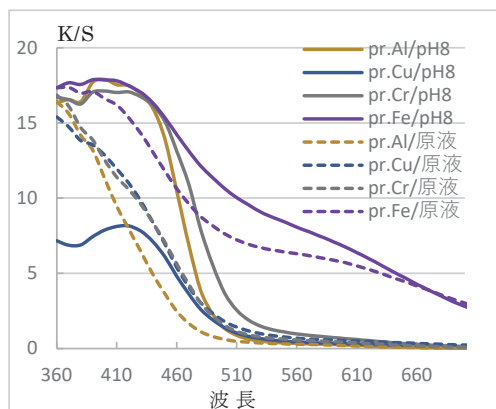


図5 苧安先媒染布の K/S- λ 曲線
 染色：原液／pH 8、80℃／60 分
 先媒染 (pr)：pH 無調製、40℃／30 分

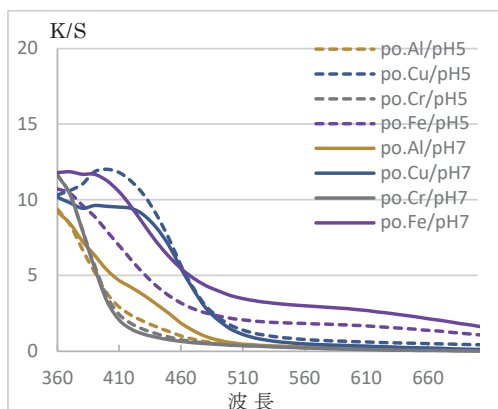


図6 苧安後媒染布の K/S- λ 曲線
 染色：原液、80℃／60 分
 後媒染 (po)：pH 5／pH 7、40℃／30 分

3.3 「枇杷」染色媒染布の K/S- λ 曲線

「枇杷」の成分はトリペルペノイド、タンニン等のフラボノールの混合成分と言われているが色素は特定されていない¹¹⁾。以前、枇杷の樹皮を使用した著者の研究⁸⁾において、アルミと銅媒染について後媒染よりも先媒染の発色が効果的であることを見出している。そこで本実験では枇杷の葉を用いて4種の金属媒染について検討した。

「枇杷」の抽出原液 (pH 5.4) と pH 7.6 調製液の吸収スペクトルを図7に示す。図中の2曲線はほぼ同波形であるが pH 7.6 曲線は 350～450nm の吸収が僅かに増加している。この2種抽出液で4種の新媒染布を染色し得られた K/S- λ 曲線を図8に示す。

図中の曲線は銅を除き pH 7.6 曲線の方が原液曲線に比べ K/S 値は高くなり、目視ではアルミは黄橙、銅は樺色、クロムは鈍朱華、鉄は紫褐色を呈した。

図9には原液で染色後、pH 5.7 と pH 7 に調整した媒染液で処理した後媒染布の K/S- λ 曲線を示す。図中の何れの曲線も全体に K/S 値が低く淡色で、銅以外の曲線は pH 7 の方が僅かに高く表れるが、何れも図8の先媒染に比べると波形はブロードで色目は鈍いことが窺

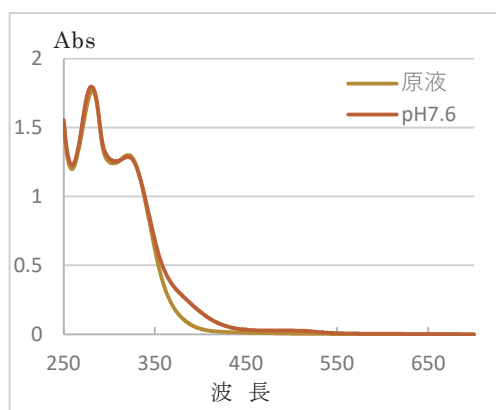


図7 枇杷抽出液の吸収スペクトル
 水抽出：90℃／60 分 (×10)

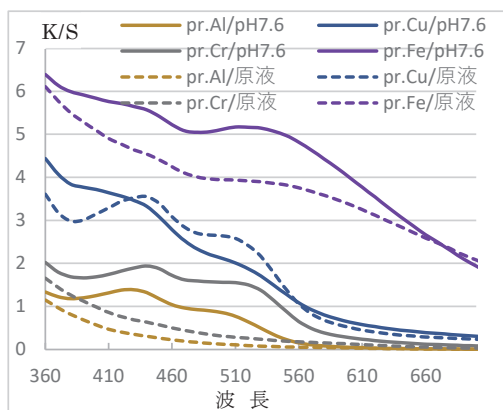


図8 枇杷先媒染布のK/S-λ曲線
 染色：原液／pH 7.6、80℃／60分
 先媒染 (pr)：pH 無調製、40℃／30分

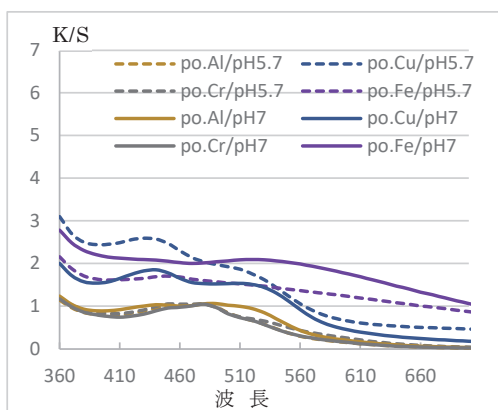


図9 枇杷後媒染布のK/S-λ曲線
 染色：原液、80℃／60分
 後媒染 (po)：pH 5.7／pH 7、40℃／30分

える。

3.4 「蘇芳」染色媒染布のK/S-λ曲線

赤系発色の「蘇芳」の先媒染と後媒染による染色性についても検証した。抽出原液 (pH 4.4) と pH 8 調整液の吸収スペクトルおよび色素のブラジリンの構造^{9,10)}を図10に、また前項と同様に2種の抽出液で染色した先媒染布のK/S-λ曲線を図11に示す。図10では原液とpH 8の波形の違いは大きいですが、図11ではピーク波長に偏りはあるものの両者の波形は似ており、鉄を除き原液曲線の方が高くなった。なお、何れも類似色でアルミは赤錆、銅は赤錆茶、クロムは赤錆紫、鉄は鉄錆色を呈した。

図12には、図11の先媒染の原液曲線および染色後に金属液 (pH 8 調整) で処理した後媒染布のK/S-λ曲線を併せて示す。図の後媒染は赤味帯びるが何れの金属曲線も先媒染のK/S曲線より低下し、先媒染の方が高い表面染料濃度が得られることが確認できる。このように「蘇芳」の色素についても先に絹布に金属を結合させることで後媒染よりも色素の吸収増につながることが明らかになった。

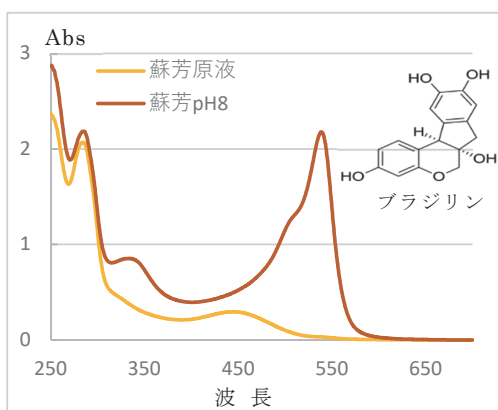


図10 蘇芳抽出液の吸収スペクトル
 水抽出：90℃／60分 (×10)

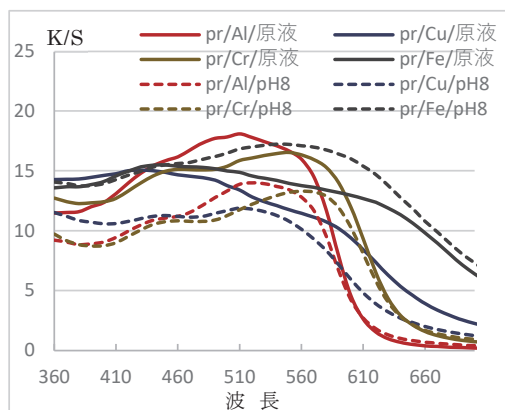


図 11 蘇芳先媒染布の K/S- λ 曲線
先媒染 (pr) : Me 無調製、40℃ / 30 分
染色 : 原液 / pH 8、80℃ / 60 分

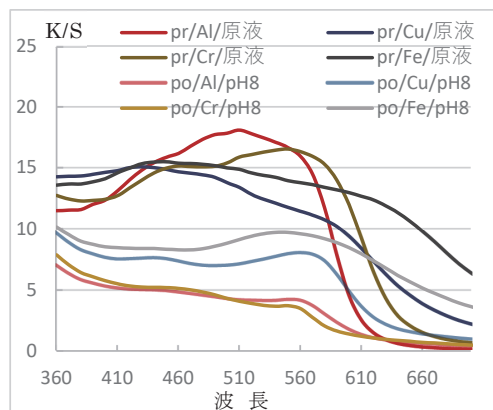


図 12 蘇芳先媒染と後媒染布の K/S- λ 曲線
先媒染 (pr) : 40℃ / 30 分、染色 :
原液 / 80℃ / 60 分
後媒染 (po) : pH 8、40℃ / 30 分

3.5 媒染における浴比の影響

媒染時の浴比が染色布の色目に与える影響について、先と後媒染におけるアルミ媒染の浴比を 3 種 (1 : 50、1 : 125、1 : 250) 設定し、「苧安」と「蘇芳」を用い染色を行った。結果を図 13 と 14 に示す。図 13 の「苧安」では先媒染の 3 曲線は 400nm に明瞭なピークを有する波形となり、浴比は小さくなるほど K/S 値は増加した。対して後媒染の 3 曲線は波形が大きく異なりともに先媒染に表れたピークは消失し、浴比の影響をほとんど受けないことが窺える。また図 14 の「蘇芳」の場合、両媒染の波形の違いは「苧安」に比べ顕著ではないが、先媒染の 3 曲線は 520nm 付近に比較的に明瞭なピークが表れるのに対し、後媒染はややブロードな曲線となり、両方とも「苧安」の先媒染と同様に浴比は小さくなるほど増加し 1 : 50 が最大となった。

この結果について、媒染液は浴比が大きいとそれだけ多くのアルミ分子が存在しているにも関わらず K/S 曲線が低下したのは小浴比での繊維表面層での金属吸着が進んだことによるが、当実験の条件のみではこの現象の原因追及は困難で、媒染時の振盪条件を変えるなどの今後の研究に委ねたい。ただし、本実験では媒染 30 分の結果であり、長時間浸漬を行う場合は浴比の大きい方が金属の吸収量は増加すると予測している。なお、後媒染において「蘇芳」は先媒染と同じ結果を示したが「苧安」は浴比による差がほとんど表れなかった理由として、後媒染では繊維に吸着する色素量は染色段階で決まるため媒染浴比を変えても金属との結合量は大きく変わらないことが考えられる。

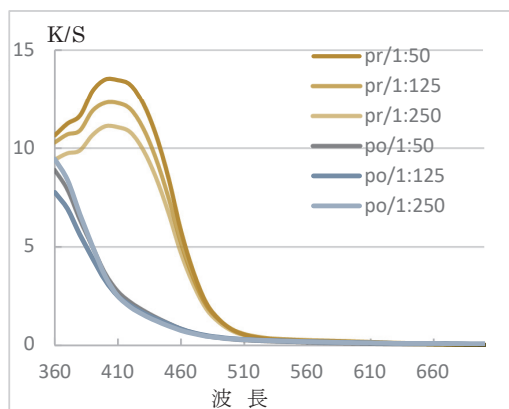


図13 苧安先媒染布の K/S- λ 曲線（浴比変化）
Al 先媒染（pr）：40℃／30 分、染色：pH 8
Al 後媒染（po）：pH 5／40℃／30 分、染色：原液

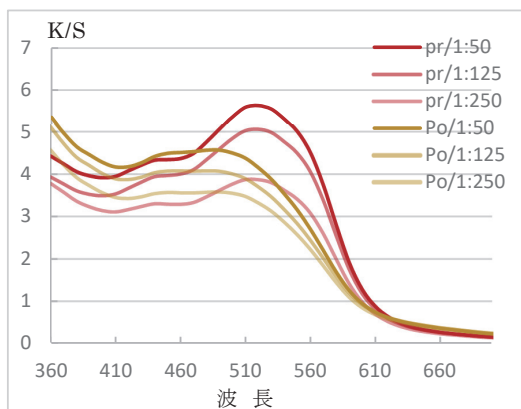


図14 蘇芳先媒染布の K/S- λ 曲線（浴比変化）
Al 先媒染（pr）：40℃／30 分、染色：pH 8
Al 後媒染（po）：pH 5／40℃／30 分、染色：原液

3.6 洗浄前後の K/S- λ 曲線と a^*b^* 色度図

「楊梅」の染色媒染布の洗浄前後の K/S- λ 曲線を図 15 (a)、(b) に示す。(a) は先媒染で (b) が後媒染の結果である。(a) の洗浄曲線はいずれの金属も元の波形から大きな低下は見られず洗浄前の色目が保持されている。一方、(b) の洗浄後の銅曲線はブロードに変化し、鉄曲線も 430nm 以上では低下が認められるが、その他アルミ、クロムの曲線は大きく低下しほぼ同波形となった。すなわち後媒染では銅と鉄を除き結合が極めて弱いことが伺える。これらの結果を (c)、(d) の a^*b^* 色度図に表した。図 (c) の先媒染ではアルミが最も鮮明な黄色を表し各マーカーが b^* 軸沿いに並んでいるが、後媒染では b^* 値は低下し赤味の a^* 軸側に拡がりアルミ以外は洗浄後に色目の変化も認められる。

続いて「苧安」染色媒染布の洗浄前後の K/S- λ 曲線を図 16 (a)、(b) に示す。図 (a) の先媒染の場合は洗浄前後の K/S 曲線の波形には差がほぼ認められず洗浄に対し堅牢なことがわかる。しかし、図 (b) の後媒染の場合、鉄の洗浄曲線は洗浄前より増加し、クロムは洗浄前後に大差は見られないが、その他の洗浄後 K/S 曲線は洗浄前に比べ低下した。これらの結果を色度図に表したものを (c)、(d) に示す。2つの図を比べると、先媒染は後媒染に比べアルミとクロムの a^* と b^* 値は共に増加し洗浄に対しても強いことが窺える。

最後に、「枇杷」染色媒染布の洗浄前後の K/S- λ 曲線を図 17 (a)、(b) に示す。

図 (a) の先媒染は、いずれの金属も洗浄前後の曲線は類似波形を示し僅かに洗浄後の曲線が増加した。増加の理由は不明であるが色目が保持されていることは確かである。一方、後媒染では何れの曲線も大きく K/S 値は低下し洗浄前後の差もほとんど認められず、媒染時の繊維と金属の結合が進まなかったことがわかる。これらの結果を a^*b^* 色度図に表したものを (c)、(d) に示す。図 (c) ではアルミ、銅、鉄はほぼ同色相であるがクロムのみ僅かに赤味を帯び、アルミ以外は洗浄に対して比較的安定であることが、また、(d) の色度図においては鉄以外の金属はほぼ同位置に集まり色目が似ていることが見てとれる。

以上の結果から、「楊梅」「苧安」「枇杷」の媒染染色は各染料により洗浄後の色目や堅牢性の違いはあるものの、何れの金属も後媒染に比べ先媒染の色目は洗浄後も比較的安定であった。

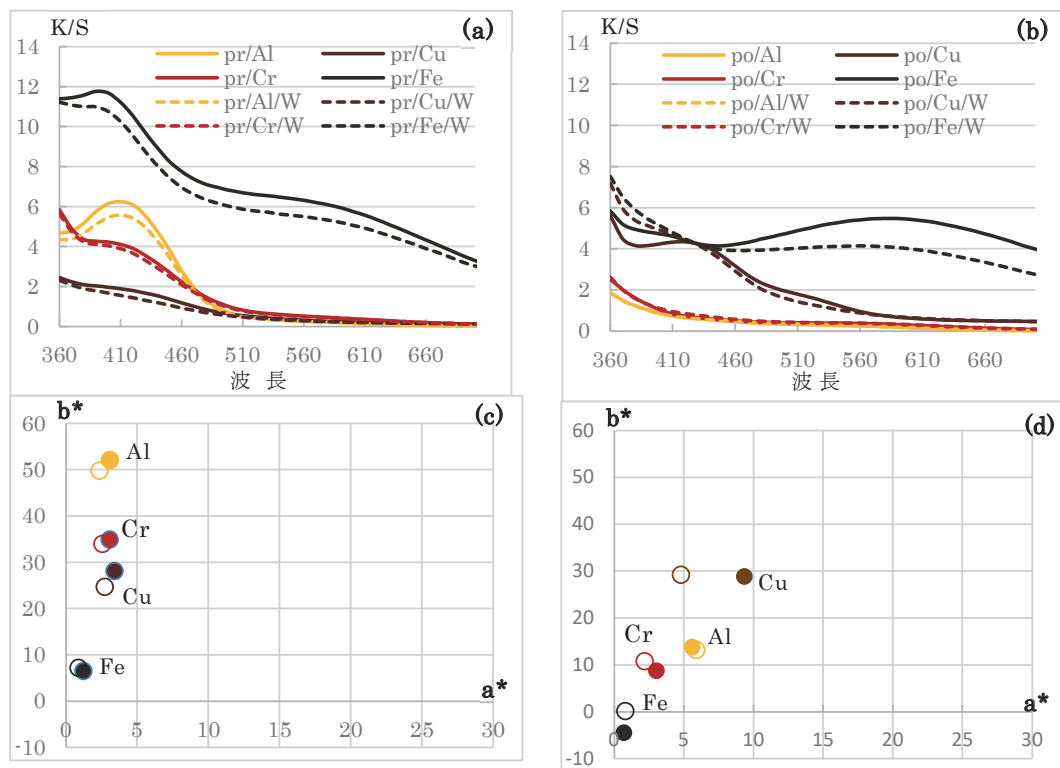


図 15 楊梅染色媒染布の洗浄前後の K/S- λ 曲線と洗浄前後の a^*b^* 色度図

先媒染 (a) : Me/無調製、染色 : pH 8/80℃/60 分、後媒染 (b) : Me/pH 7、染色 : 原液/80℃/60 分

アルミ (Al)、銅 (Cu)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、洗浄 (W) : 40℃/30 分

先媒染色度図 (c)、後媒染色度図 (d)、洗浄前 (●)/洗浄後 (○)

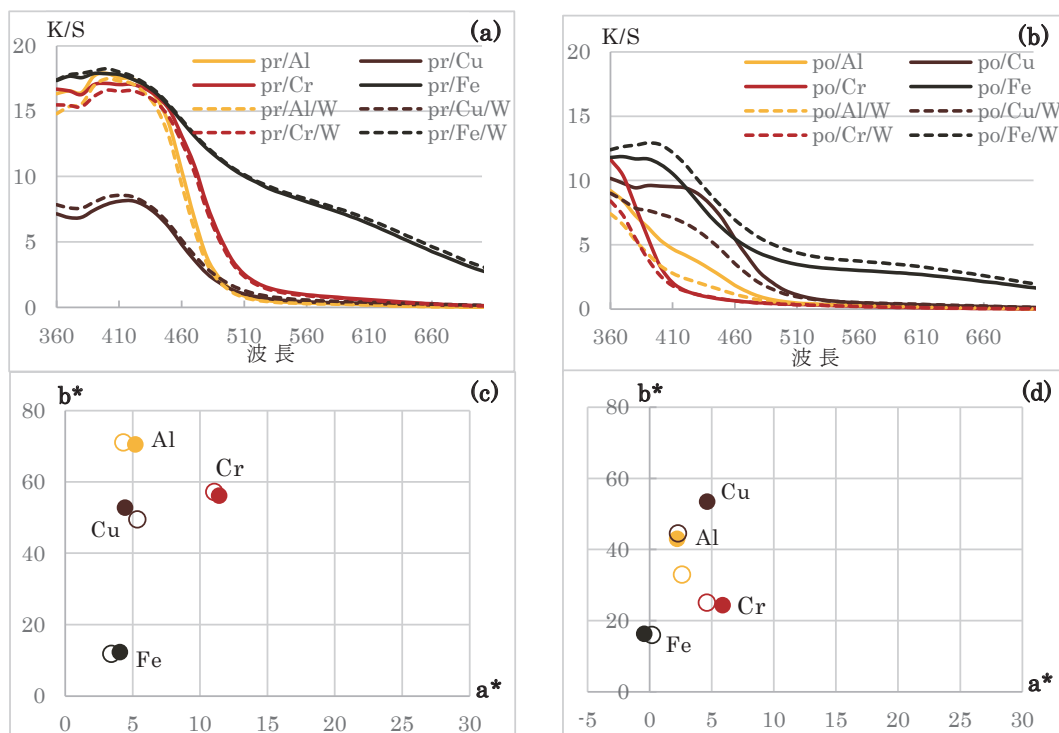


図 16 苧安染色媒染布の洗浄前後の K/S- λ 曲線と a^*b^* 色度図

先媒染 (a) : pH 無調製、染色 : pH 8/80℃/60 分、後媒染 (b) : pH 7、染色 : 原液/80℃/60 分、

先媒染色度図 (c)、後媒染色度図 (d)、洗浄 : 40℃/30 分、洗浄前 (●)/洗浄後 (○)

3.7 染色媒染布の耐光試験

染色媒染布の自然光による耐光試験を行った判定結果を表 1 に示す。評価は「楊梅」は 3~4、「苧安」は 4~5、「枇杷」は 3~4 級となり、最も堅牢なのは「苧安」となったが、いずれの染料も先媒染と後媒染に大きな評価の違いは見られなかった。このように両媒染ともに耐光性は安定な評価を示したものの、照射前の染色布の表面濃度は前述の結果でも示したとおり何れの染料も先媒染が高いことから、先媒染布の色目は耐光性においても良好なことを確認した。

4. 結 語

フラボノール色素をもつ「楊梅」「苧安」「枇杷」およびベンゾピラン類の「蘇芳」を用いた植物染料の媒染染色において、最適な染浴条件を追認した後に先媒染と後媒染染色布の K/S- λ 曲線の比較を行った。その結果、鉄と銅はやや不安定な挙動を示

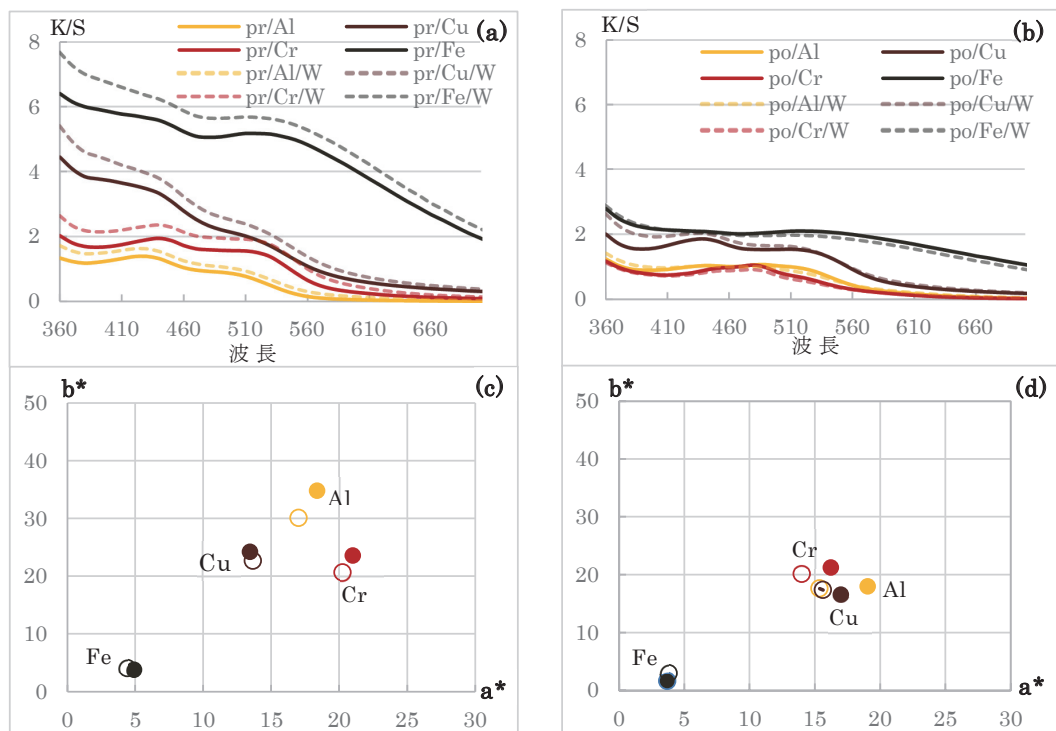


図 17 枇杷葉染色媒染布の洗浄前後の K/S- λ 曲線と a^*b^* 色度図

先媒染 (a) : pH 無調製、染色 : pH 8/80℃/60 分、後媒染 (b) : pH 7、染色 : 原液/80℃/60 分

先媒染色色度図 (c)、後媒染色色度図 (d)、洗浄 : 40℃/30 分、洗浄前 (●)/洗浄後 (○)

表 1 染色媒染布の耐光堅牢度試験判定結果

Metal	先媒染			後媒染		
	楊梅	苧安	枇杷	楊梅	苧安	枇杷
Al	3	4	3	4	3	3
Cu	4	5 ↑	4	4	5 ↑	4
Cr	4	5 ↑	3	3~4	5 ↑	3
Fe	3	5 ↑	4	3	5 ↑	3

すものの先媒染では染浴の pH が高い方が、後媒染では pH の高い金属液での処理が色素と金属の結合が促進されることを確認し、何れの染材も先媒染の方が後媒染よりも高い染料表面濃度が得られることが明らかになった（添付の染色試料を参照）。

媒染時の浴比の影響について、アルミを用いた先と後媒染における 3 種の浴比を設定し得られた「荊安」と「蘇芳」の染色結果では、本実験の媒染条件（40℃、30 分）に限られた結果ではあるが、先媒染では両者とも浴比が小さいほど K/S 曲線は増加した。なお、後媒染では「荊安」は浴比を変えても K/S 曲線に差はほとんど表れなかったが、「蘇芳」は先媒染同様に浴比が小さいほど K/S 曲線は増加した。

従来の参考書籍^{1)~5)}では、植物染料染色の先媒染と後媒染の発色比較についての記述は少なく実証データも見当たらなかったが、本実験の結果から先媒染は明らかに染料表面濃度が高くなることを確認した。同時に媒染時の浴比に関して、これまでは染めムラを防ぐため大きい浴比が一般的に使われたが、本実験で浴比は小さいほど金属イオンの繊維への吸収は増え染色表面濃度が増加することが明らかになり、それは後媒染よりも先媒染の方により効果が表れた。

フラボノール色素をもつ染色媒染布の洗浄堅牢性について K/S- λ 曲線と a^*b^* 色度図を通して考察したところ、染料や金属種により多少の差は見られたが、いずれも染料表面濃度が高い先媒染は退色が抑制された。また、自然光での染色媒染布の耐光試験の判定では、「楊梅」と「枇杷」は 3~4 級、「荊安」は 4~5 級となり、いずれも先媒染での色目の安定性を確認した。

本実験では植物染料染色における先媒染染色の有効性を見出し、従来の伝統染色の方法を見直す機会となり、今後も新たな植物染料を用いてデータを重ねたいと考えている。

文 献

- 1) 吉岡常雄：「天然染料の研究」、(株)光村推古堂（1974）
- 2) 山崎青樹：「草木染染料植物図鑑 I - III」、(株)美術出版社（2012）
- 3) 山崎青樹：「草木染染色歳時記」、(株)美術出版（1998）
- 4) 山崎斌：「日本草木染譜」、(株)染織と生活社（1986）
- 5) 吉岡常雄：「やさしい植物染料入門」、(株)紫紅社（1982）
- 6) 坂田佳子：「葆光」No.36、pp. 55-66、覚誉会繊維染色研究所（2025）
- 7) 坂田佳子：「葆光」No.30、pp. 25-36、覚誉会繊維染色研究所（2019）
- 8) 坂田佳子：「葆光」No.31、pp. 27-39、覚誉会繊維染色研究所（2020）
- 9) 木村光雄：「伝統工芸染色の技法」、p. 24、(株)色染社（1990）

- 10) 林孝三：「増訂 植物色素」、pp. 420-422、(株)養賢堂（1991）
11) 木村光雄・道明美保子：「自然を染める」、pp. 108-109、木魂社（2007）

謝 辞

本研究に関し、染材の供与と採取等にご協力いただきました（公財）覚誉会「キャンピング指月林」のスタッフの皆様に厚く御礼を申し上げます。

「楊梅」染色絹布

染色: 80°C/60min、媒染: 40°C/30min

	Al	Cu	Cr	Fe
先媒染 (pH8染色)				
先媒染 (原液染色)				
後媒染 (媒染pH5.7)				

「苧安」染色絹布

	Al	Cu	Cr	Fe
先媒染 (pH8染色)				
先媒染 (原液染色)				
後媒染 (媒染pH7)				

「蘇芳」染色絹布

染色: 80°C/60min、媒染: 40°C/30min

	Al	Cu	Cr	Fe
先媒染 (pH8染色)				
先媒染 (原液染色)				
後媒染 (媒染pH7)				

「枇杷」染色絹布

	Al	Cu	Cr	Fe
先媒染 (pH7.6染色)				
先媒染 (原液染色)				
後媒染 (媒染pH7)				

藍染色における色素の存在状態と発色

— 建染めと顔料浸染およびソーピングに伴う色彩変化 —

古 濱 裕 樹
徳 山 孝 子

1. 緒 言

藍は、青色色素インディゴ (indigo) を含み、最も重要な天然染料の一つである¹⁾。現代の染色産業で用いられるインディゴのほとんどは合成インディゴであり、天然由来のものと色素の化学構造は全く同一である。合成インディゴは、1870 年にアドルフ・フォン・バイヤーが合成に成功し、1890 年代には工業的製法が確立された²⁾。インディゴは現代においてもデニムを染める重要な色素であり、多くの研究がなされてきた³⁾。日本の藍染めの審美性を追究する研究もなされている⁴⁾。しかしながら、依然として未解明な点も多い染料である。例えば、建染めの染色温度による色彩の変化や、染色後のソーピングによって色彩が変化する現象も、体系的に整理されているとは言い難い⁵⁾。特に、色素分子の状態と視覚的な色彩変化の相関については、十分な議論がなされていない。そこで本研究では、藍の染色と色彩について検討することとした。本報では、染料・顔料の形態による発色の違いとソーピングに伴う色彩変化⁶⁾に焦点を当てる。

2. 方 法

2.1 試 料

2.1.1 色素・薬品

合成インディゴは、株式会社田中直染料店および藍熊染料株式会社のインジゴピュアを使用した。インディゴの還元に使用する水酸化ナトリウム (NaOH) およびハイドロサルファイトナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) は、富士フイルム和光純薬株式会社製の試薬を用いた。顔料染色には、株式会社田中直染料店の「PG 処理剤〈浸染用〉」(以下、PG 処理剤) および「浸染用分散剤 PG」(以下、分散剤 PG) を使用した。

2.1.2 織 維

被染繊維として、以下の平織織物を使用した。染色に先立ち、50℃の純水（蒸留水）に15分間浸潤させ、軽く絞った後、湿潤状態で使用した。

- ・綿：ブロード（40S／200本）糊抜き・精練済、シルケット加工済、東洋紡株式会社
- ・絹：14 匁紡緯羽二重、株式会社芦城
- ・ナイロン6：タフタ（経 70d-12f、緯 70d-24f）、株式会社色染社

2.2 染 色

本研究では、建染めおよび顔料浸染の2通りの染色法を適用した。

2.2.1 建染め

2.2.1.1 1回染色

以下の条件で3種の繊維を同浴にて染色した。

- ・浴 比：1：50
- ・染料量：1.4、2.9、7.1、14.3% o.w.f.
- ・還元剤：ヒドロサルファイトナトリウム（染料と同重量）
- ・アルカリ剤：水酸化ナトリウム（染料の2倍重量）
- ・還元条件：50℃、15分間
- ・染色温度：0、20（常温）、50、70℃（いずれも50℃で還元後、5分間で各温度へ調温）
- ・染色時間：10分間
- ・酸化剤：不使用

染色後、染色布は水道水（20℃）を入れたビーカーに入れ1分間攪拌した後、取り出し、酸化発色が目視で完了したと判断できるまで（約3～5分間）水道水の流水で濯いだ。なお、10分の染色時間は、一般的な藍染めにおける染色時間と比較して短いものではない。絹などのタンパク質繊維に対し、強アルカリ・還元浴で長時間処理することは繊維の著しい損傷を招く恐れがあるため、これらを考慮して設定した。

2.2.1.2 繰り返し染色

染料量 10% o.w.f. とし、その他の条件は上記 2.2.1.1 項と同一とした染液を用い、同一の染色布を用いて、染色・水洗工程を経た後に再度染色を行う繰り返し染色を、計

2 回および 3 回繰り返した。

- ・染料量：10% o.w.f.（初期投入のみ）
- ・還元剤およびアルカリ剤：2 回目および 3 回目の染色前に、それぞれ初期投入量の半分を追加した。
- ・2 回目および 3 回目の染色繰り返し前に、薬品追加後 50℃で 10 分間の還元時間を設けた。

2.2.2 顔料浸染

2 種類の染料濃度設定において、同一の染液を繰り返し用いる段落ち染色を行った。

2.2.2.1 繊維の前処理

浸染による顔料吸着を目的として繊維の前処理を施した。PG 処理剤 10% o.w.f、浴比 1：20 の条件で、60℃で 20 分間処理した。その後、3 回の水洗を行い乾燥させた。補足として、PG 処理剤の主成分はメーカーから公表されておらず不明であるが、染色方法と染色時の様子の観察から、ポリエチレンイミンのようなカチオン性高分子であると推察される。

2.2.2.2 染色条件

- ・浴 比：1：10、40、150
- ・染料量：2、4、10% o.w.f.
- ・分散剤：分散剤 PG 5mL/L

補足として、分散剤 PG の成分はメーカーから公表されておらず不明であるが、染色方法と染色時の様子の観察から、アニオン界面活性剤を主成分とするものと推察される。

浴比 1：10 のものは乳鉢にインディゴと純水、分散剤 PG を入れ、乳棒を用いて 3 分間攪拌した。浴比 1：40 および 1：150 のものは、ビーカーにインディゴと純水、分散剤 PG を入れ、乳棒を用いて 3 分間攪拌した。いずれもその容器のまま、そこに前処理済みの繊維を投入し、常温で 30 分間染色した。なお、染色時間は予備実験の結果に基づいて設定した。建染めと同じ染色時間（10 分）では染着が不十分であり、染浴も中性のためタンパク質繊維への損傷の恐れもないため、30 分が妥当であると判断した。染色後、染色布は常温の水道水を入れたビーカーに浸漬し、色の流出がなくなるまで、約 10 回繰り返し水を入れ替えて濯いだ。

2.3 ソーピング

ソーピングは一般的には染色物を界面活性剤水溶液で煮沸に近い高温で洗浄することを指す。ソーピングによる色彩変化を把握するため、対照実験として界面活性剤を使用しない水だけのものや、水を使用しない乾熱処理も行った。

2.3.1 乾熱処理

乾熱処理は、自然乾燥させた染色布に対し、以下の条件で実施した。

染色布の両面をキムワイプで覆い、JIS C 9203 準拠の家庭用電気アイロンを用いて、低温（上限 120℃、スチームなし）で 15 秒間、アイロンの自重に加え、手で強く圧力をかけた。

2.3.2 ソーピング処理

ソーピングは以下の条件で実施した。なお、添加剤なしの条件は温水のみで処理を行ったものである。これは、一般的なソーピング工程における界面活性剤の影響を除外するために実施した。

- ・ 浴 比：1：300
- ・ 添加剤：なし、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（0.5% w/w）
- ・ 温 度：50、70、95℃
- ・ 時 間：1、5、15、30 分間

ソーピング後、染色布を取り出し、流水で十分に濯いだ後に自然乾燥させた。

2.4 染色評価

染色布は、試料の透明性を考慮し、背景には白色ろ紙（Whatman、No.2）3 枚を重ねたものを使用した。その上に染色布を 2 枚重ねにして設置し、コニカミノルタ株式会社製の分光測色計 CM-2600d を用いて色彩を計測し、CIELAB 値および分光反射率（370～740nm における 10nm 間隔の値）を得た。計測は、測色径 ϕ 7mm、10° 視野で実施し、異常値を除いた 9 回の値の平均値を採用した。いずれも正反射光を含む（SCI）モードで測定し、CIELAB 値は D65 光源のものを採用した。

また、反射率から Kubelka-Munk 関数を使って K/S 値を算出した。染色布の K/S 値から未染色白布の K/S 値を減算した補正值を採用し、K/S スペクトルを示した。なお、本研究では、反射率 R から算出した K/S 値を用いて議論を行う。吸収係数 K は色素の濃度および会合状態を反映し、散乱係数 S は主に繊維基材および色素粒子

の散乱特性に依存する。本報では便宜上 S を一定と仮定して K/S を算出したが、顔料のように特に巨大な会合体の場合は散乱特性の変化が色彩に寄与している可能性を否定できない。この点については、次報以降に検討の余地を残すこととする。

3. 結果と考察

3.1 建染めと顔料染色の色彩の相違

藍による繊維の染色では、インディゴを還元してアルカリ性下で水溶性のロイコ体に変化させ、繊維内部に吸着させた後に酸化し、水不溶性色素に戻す建染めが一般的である。建染めにおけるインディゴは単分子、あるいはそれに近い状態で繊維の非結晶領域に拡散し、酸化によって会合体を形成する。建染めとは別に、インディゴをロイコ体に変化させないまま顔料として扱い⁷⁾、固着剤に樹脂を用いて染めることもでき、和紙の染色などでは古くから行われた⁸⁾。一方で、これら両法によって染められた染色物の色彩特性の差異は十分に検証されていない。そこで本節では、インディゴ分子が繊維内部に浸透し凝集する建染めと、粒子として繊維表面に固着する顔料染色とを比較し、両者における繊維上での発色の違いを色彩科学的に明らかにすることを目的とする。

3.1.1 建染めの K/S スペクトルと色彩

まず建染めにおける染色色彩を把握するため、CIELAB 色度図により視覚的な相違を示した。また、光吸収特性から染着した色素の状態を物理化学的に推察するため、 K/S スペクトルを用いた。ここでは、3種の繊維（綿、絹、ナイロン）について、1回染色と繰返し染色における色彩変化を検討する。また、1回染色では染料濃度を3段階に設定した。

今回の色彩変化の背景を考察するには、色素の会合状態などに起因する光吸収を把握する必要がある。そこで、光吸収を定量的に評価するため、 K/S スペクトルを図1に示した。いずれの繊維も染色回数の増加、および染色濃度の増加によって K/S が上昇したが、そのスペクトルの形状は繊維により異なっていた。綿は K/S の増加に伴い、 $\lambda_{\max}$ は 10nm 短波長側にシフトした。10% o.w.f. の2回染色と 50% o.w.f. の1回染色は $\lambda_{\max}$ 付近ではほぼ同程度の K/S を示したが、50% o.w.f. の1回染色の方が $\lambda_{\max}$ より短波長側で K/S がより大きかった。染着したインディゴの会合状態が異なることが示唆され、50% o.w.f. の1回染色ではより多様な会合状態が存在している可能性がある。絹は綿とは異なり、 K/S の増加に伴う $\lambda_{\max}$ の変化は見られなかつ

た。1回染色と繰り返し染色によるスペクトルの変化も確認されなかった。ナイロンはK/Sの増加に伴う $\lambda_{\max}$ の変化が綿よりも大きく、短波長側へ30nmシフトした。しかし、綿とは異なり、1回染色と繰り返し染色によるスペクトルの変化は確認されなかった。以上より、綿の染色において、染料濃度を増減させた1回染色と、固定した染料濃度による反復染色では色濃度が同じ場合でも色素の会合状態が異なり、色彩にも変化が生じている可能性が示唆された。

その色彩について図2にCIELABの a^*b^* 色度図を示した。いずれの繊維においても染料濃度が高いほど明度 L^* が小さくなった。綿の染色では、濃色になるにつれて色相角度 h が大きくなり、より緑みの少ない青色へと変化した。さらに濃色になると、綿は赤みを帯びる方向へと変化した。この傾向は、一般的な藍染めの色変化と一致した⁹⁾。絹も綿と同様の色彩変化を示したが、綿に比べて明度が高く、彩度は低い傾向を示した。一般的な建染めでは綿が絹よりも染着性に優れるとされる経験則と一致する。ナイロンは、綿や絹とは異なる染色傾向を示した。低い染料濃度においても高い彩度を示し、綿や絹では b^* 値が-23以下の鮮やかな青色は得られにくい。染色

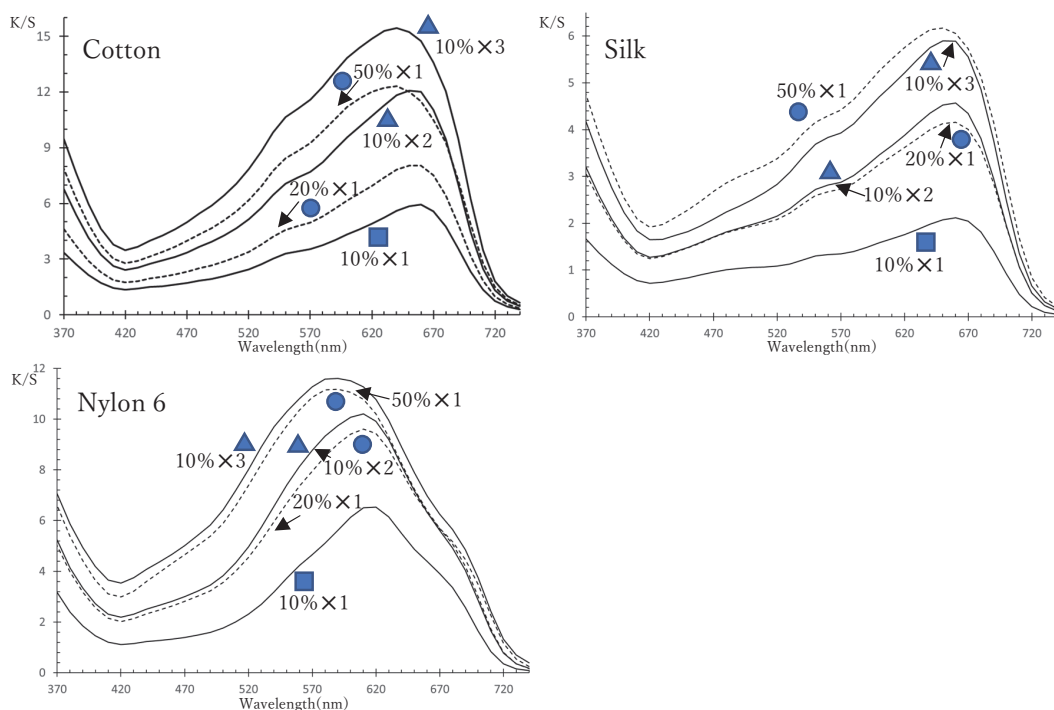


図1 建染めの1回染色と繰り返し染色のK/Sスペクトル

□：基準、○：繰り返し染色（×は染色回数）、△：濃度変化（％はindigo濃度（％ o.w.f.））

濃度が高くなると、ナイロンは濃色化するとともに色相角度 h が大きくなり、青色からわずかに紫みを帯びた色へと変化した。次に、染料濃度 10% o.w.f. の染液を用いて 1~3 回の繰り返し染色を行った結果を検討する。1 回染色と同様に染色回数が多いほど明度 L^* が小さくなった一方で、絹における色彩変化は 1 回染色とは異なる傾向を示した。綿およびナイロンの繰り返し染色による濃色化に伴う色彩変化は、染料濃度を高めた場合とほぼ同じであった。濃色になるにつれて色相角度 h が増加し、わずかに赤みを帯びた。一方で、絹の色彩変化の傾向は 1 回染色とは異なっていた。色相角度 h は濃色になるほど増加したものの、その変化幅は繰り返し染色の方が小さかった。すなわち、繰り返し染色の方が濃色化に伴う色相の変化が軽微であった。また、繰り返し染色の方がより鮮やかな色が得られた。

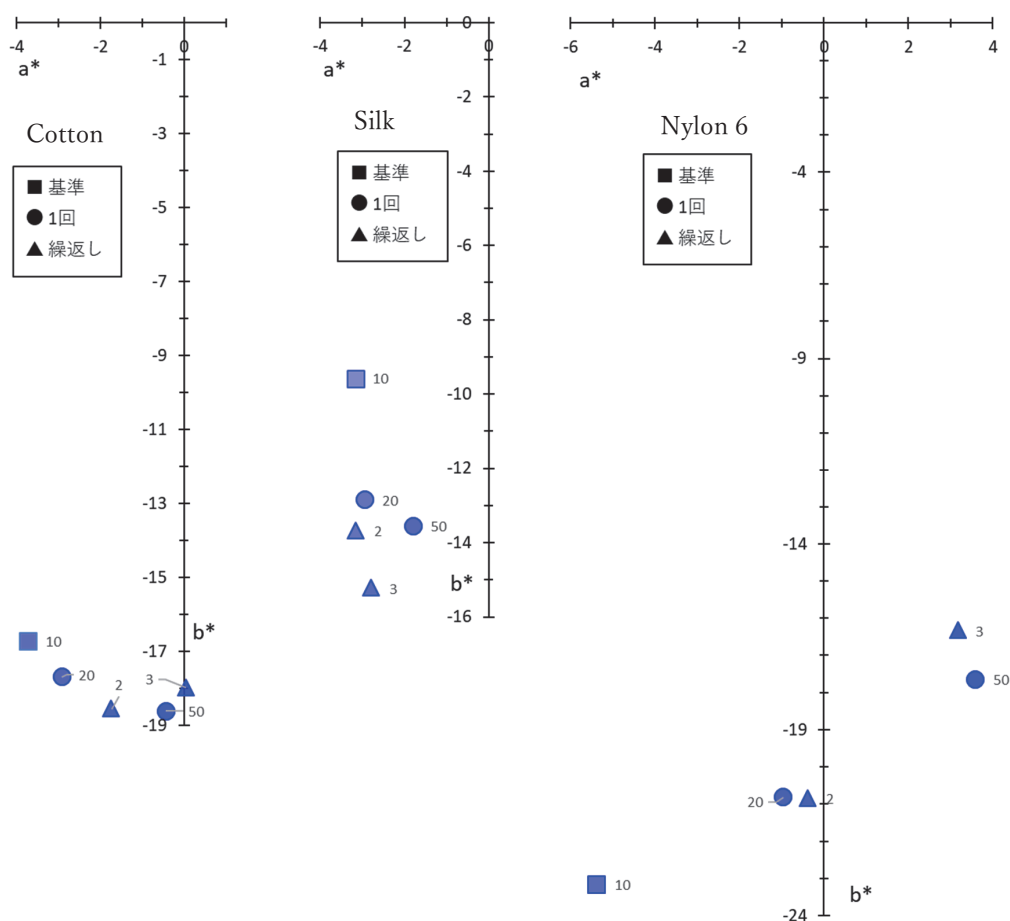


図2 建染めの1回染色と繰返し染色の a^*b^* 色度図 (D65)
(プロットの傍の数字は染料濃度 (% o.w.f.) または染色回数を表す。)

3.1.2 顔料染色の K/S スペクトルと色彩

次に、顔料染色における染色色彩を把握するため、3種の繊維（綿、絹、ナイロン）の染色結果として K/S スペクトルを図3に、CIELAB 値を図4に示す。染色後の残液を用いて再度染色することを段落ちと呼び、図に付した数字は1が初回染色、2が1段落ち、3が2段落ち、4が3段落ちである。

なお、今回の顔料染色で用いた固着剤（バインダー）はカチオン性高分子である。これは20世紀後半に染色加工へ導入されたもので、近代以前の染色には用いられていなかった。近代以前において顔料は主に捺染で用いられ、その固着には日本では膠や豆汁、西洋では卵白や牛の血清タンパク質などが活用された。これらの天然物は白色や淡黄色のものが多く、染色される色彩に影響を及ぼす可能性がある。本研究では、色素の純粋な発色を捉えるため、合成高分子を用いた浸染法を選択した。

顔料染色の K/S スペクトル（図3）は、建染め（図1）とは明らかに異なる特徴を示した。綿における顔料染色では、建染めと比較して $\lambda_{\max}$ (640nm) よりも短波長

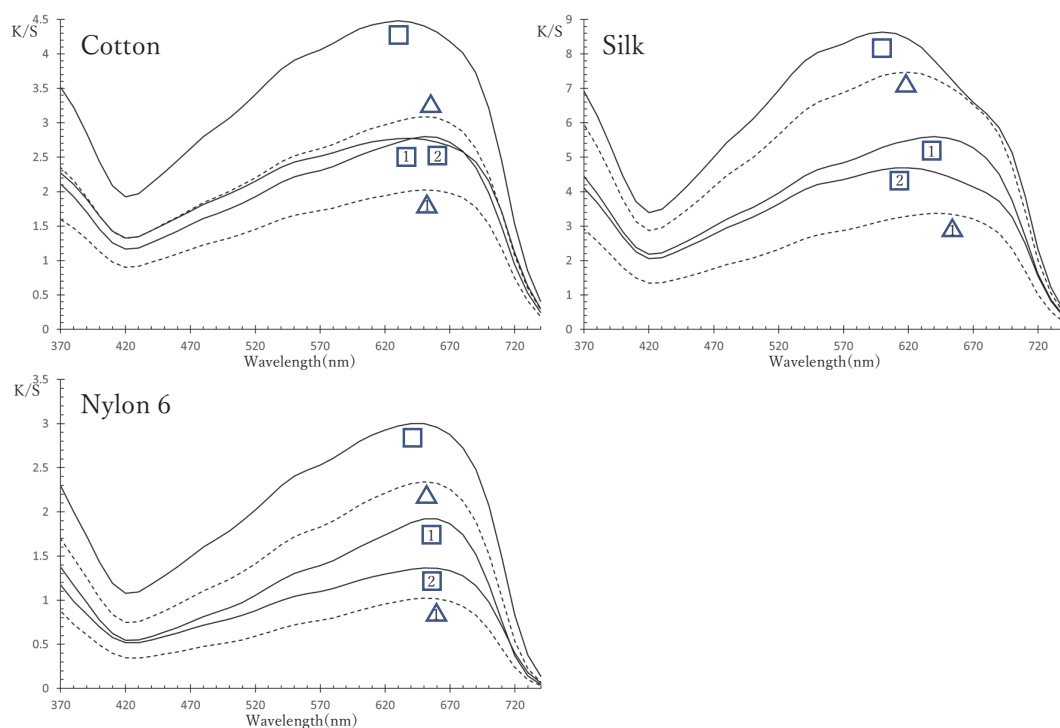


図3 顔料浸染の段落ち染色を含めた染色布の K/S スペクトル
実線□：4% o.w.f. 浴比 1：80、破線△：2% o.w.f. 浴比 1：40

側の吸収が相対的に高くなる傾向が見られた。とりわけ、染料量 10% o.w.f. の 3 段落ちではスペクトル形状の変化が大きく、短波長域の吸収増大が顕著であった。この短波長側における吸収増加は、顔料染色特有のインディゴ粒子の大きな粒径に由来する光散乱の寄与が主要因であると考えられる。前述の通り、顔料染色はインディゴが繊維内部へ浸透せず、微粒子の集合体として繊維表面に付着するため、粒径は建染めの場合より大きい。粒径の増大は光散乱を強め、その結果として短波長域の見かけの吸収を押し上げる方向に働く。さらに、10% o.w.f. の 3 段落ちは飽和染着に至っておらず、繊維表面に未被覆領域が残存していることが推察される。この未被覆部分では繊維由来の反射が相対的に増加し、スペクトル形状に影響を及ぼした可能性がある。一方、絹においては、最も濃く染着した試料の K/S スペクトルが綿とは異なる形状を示し、 $\lambda_{\max}$ が約 600nm 付近まで短波長側へシフトした。このスペクトル変化は赤みを帯びた外観と一致しており、インディゴの濃色染色でみられるブロンズ現象に起因すると考えられる。絹の濃色以外の試料やナイロンのスペクトルは、綿と同様の傾向を示した。以上の要因が複合的に作用し、顔料染色の K/S スペクトルは、建染め

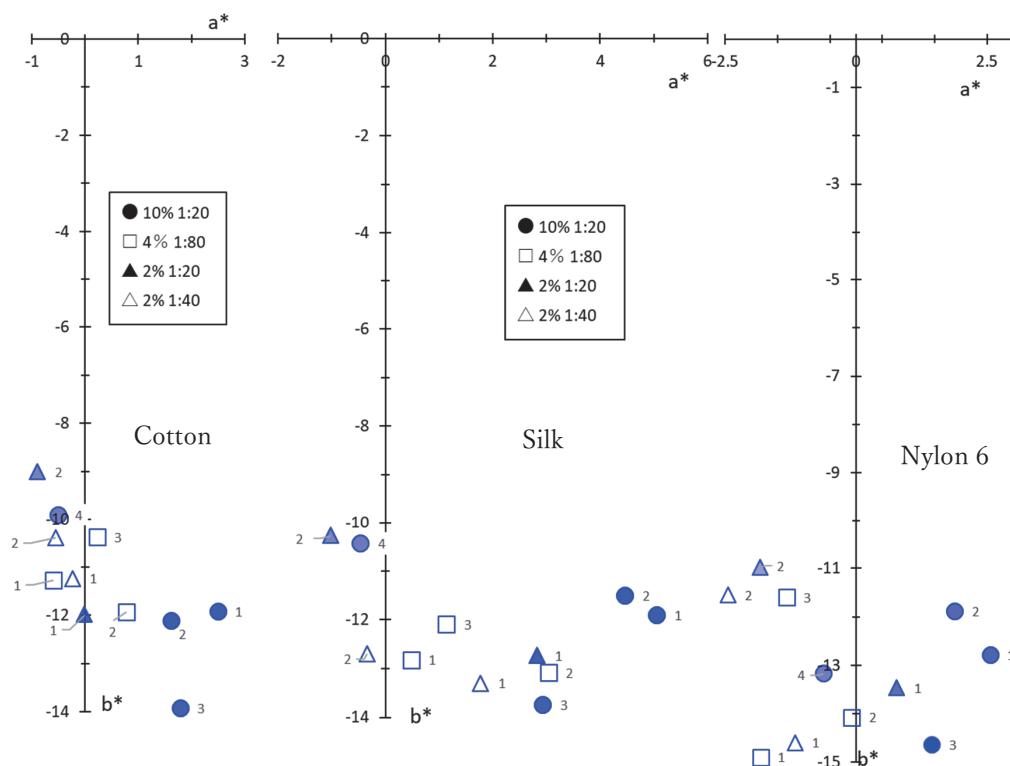


図4 顔料浸染の染色布の a^*b^* 色度図 (D65)

とは異なる特徴的な形状を呈したと考えられる。

それらの色彩（図4）を建染め（図2）と比較すると、顔料染色は彩度が低く、赤みを帯びた青色を呈した。特に綿とナイロンでその違いは顕著であり、建染めと顔料染色では染まる色が異なることが分かる。建染めにおいても濃色条件下では赤みを帯びる傾向があるが、そのときの明度 L^* は20以下まで低下する。これに対し、顔料浸染では色相角度 h が270を上回っても、明度 L^* は25～37の範囲を維持していた。すなわち、顔料浸染では建染めでは得難い、赤みを帯びた明るい青を得ることができる点が特徴である。顔料粒子は一般的に1～50 μm の粒径を持つ巨大な凝集体である。顔料粒子は、建染めで繊維内部（非結晶領域）に会合するインディゴの分子集合体と比較して、桁違いに大きい。その結果、粒子の光学的反射特性が変化し、インディゴ特有の赤色光沢（ブロンズ現象）が生じやすくなる。本実験で確認された赤みは、このブロンズ現象に由来する反射光の影響が強く現れた結果であると推察される。初回染色の染液はインディゴ濃度が最も高いため、最も濃く染まると予想されたが、今回の結果では染料量10% o.w.f.の条件において、初回染色から2段落ちまでの色の濃さに大きな差は見られなかった。しかし、10% o.w.f.における3段落ち、および2% o.w.f.における1段落ちでは明度が高くなり、染色後の染液も無色に近い状態となった。このことから、顔料染色では飽和染着に容易に到達すると考えられる。インディゴの染着は、建染めでは繊維内部への浸透と拡散を伴うが、顔料染色では繊維表面を被覆する形となる。両者の染着状態の違いが、飽和染着への到達の容易さに影響していると考えられる。色相に関して、染料量10% o.w.f.では、いずれの繊維においても初回染色が最も赤みが強く、2段落ちが最も青みが強かった。これらの違いは、表面に吸着したインディゴの存在状態や粒子サイズの影響によるものと考えられる。薄く染まったもの（2% o.w.f.の1段落ちおよび10% o.w.f.の3段落ち）は、やや緑みを帯びた色相になった。繊維種間の比較では、染色された色相に大きな差は見られなかった。明度は、絹が最も低く、次いで綿、ナイロンの順であった。建染めでは絹は綿と比較し明度が高かった。顔料染色で絹の明度が低くなったことは、前処理剤であるカチオン性高分子の各繊維への吸着量に起因し、絹が最も容易に吸着されたと考えられる。つまり、顔料染色での染まりやすさは建染めとは異なり、繊維の結晶化度や非結晶領域のサイズといった物理化学的要因ではなく、固着剤の化学的要因に支配されると考えられる。

3.2 建染めにおける染色温度

藍染めには、長い歴史の中で培われた多くの経験則が存在する。その一つに、「冬場に染色すると、より鮮やかな色が得られる」という伝承がある。しかし、これらの経験則の科学的な裏付けやメカニズムについては、未解明な点が多く残されている。一般に、発酵建てにおいては冬場であっても藍甕の液温は20℃程度に保温されるため、単に気温の低下のみに起因する現象ではないとも考えられる。しかし、過去に行った予備検討において、藍の生葉染めを氷水で冷却しながら行くと鮮やかな色が得られ、それを温水で濯ぐと色がくすみ、常温染色と同等の色彩に戻るといった現象が確認されている。このことから、藍染めにおいて温度は色彩決定の重要な因子であると推察される。本研究では、これらの経験則を科学的に検証するため、染色温度と色彩の関係について検討した。

一般に、染色温度が結果に及ぼす影響は大きく、温度上昇に伴い染色速度は増大する一方で、平衡染着量は低下する現象が知られている。それに加えて、藍の建染めにおいては、温度が具体的にどのように作用するかについて、次の5つの観点から考察できる。

第一に、染料の溶解性である。温度が高くなると、アルカリ還元浴中におけるロイコインディゴの溶解度が向上する。ロイコインディゴの会合が相対的に減少することが推察される。

第二に、還元剤の安定性である。発酵建ての場合は微生物の最適活動温度が意識される一方、ハイドロサルファイトナトリウムなどを用いた化学建ての場合は、還元剤の熱分解特性も重要な要素となる。ハイドロサルファイトナトリウムは高温になるほど分解速度が増大し、分解による還元力の低下が生じる。

第三に、繊維構造の変化、特に非結晶領域やフィブリル間自由体積の影響である。温度上昇に伴いそれら空隙は物理的に拡大する。ロイコインディゴは水和した単分子あるいは会合体の状態空隙内に入り、酸化・会合を経て不溶化・染着する。この際の空隙のサイズが単分子と会合体の選択的な拡散や会合体の成長に影響を及ぼす可能性がある。

第四に、夾雑色素の影響である。天然藍には植物残渣由来のフラボンやタンニンなどが含まれており、高温条件下ではこれらも繊維に吸着しやすくなる。これらは黄色から褐色の色彩を持つため、青色の鮮明さを損なう要因となり得る。また、インディゴの構造異性体である赤色色素インジルビンの影響も無視できない。インジルビンは平面構造を持たないため分子間水素結合が弱く、分散染料的な挙動を示す。過去の筆

者らの知見により、インジルビンは還元操作なしでも、ナイロンやアクリル、アセテートなどの疎水性化学繊維に加えて絹や羊毛などの繊維に対しても染着することが分かっている¹⁰⁾。したがって、高温での染色はこれらの繊維に対するインジルビンの染着を促進させる懸念がある。ただし、インジルビンのモル吸光係数はインディゴの半分以下であるため、その影響が視覚的に現れることは淡色染めの場合など限定的なものであると考えられる。

第五に、インディゴの分解反応である。高温条件下では過還元に伴う分解が生じやすくなる。インディゴは過還元により橙色のイサチンへ変化し¹¹⁾、アントラニル酸に至ることが知られている。これらの分解生成物は色彩に影響を及ぼす可能性があるが、イサチンは熱水に溶解し、アントラニル酸も水溶性であるため、染色後の適切なソーピング処理によって除去が可能である。

続いて今回の結果を論じる。K/S スペクトル (図5) から、綿では、14.3% o.w.f. の条件で染色温度が低いほど K/S が大きくなる傾向が認められた。同様に 1.4% o.w.f. でも K/S は 20℃ で最大となり、続いて 0、50、70℃ の順であった。いずれも、スペクトル形状には染色温度の影響は見られなかった。インディゴの繊維への吸着は物理吸着的な発熱反応であり、平衡論的に低温ほど吸着量が増大することは妥当であるが、色素の会合状態とは区分して考える必要がある。綿は染色温度によって、色素の会合状態に大きな変化が生じていないことが示唆される。一方、絹では、14.3% o.w.f. において K/S は 0、50、20、70℃ の順に大きくなったが、0・20℃ と 50・70℃ の間でスペクトル形状に明瞭な差異が見られた。50・70℃ では $\lambda_{\max}$ が長波長側へシフトし、短波長域での吸収も増大していた。このことから、絹の高温での染色ではインディゴの会合が進行する可能性が示唆される。特に 550nm 付近に見られるショルダーピークは、綿やナイロンには見られないものであり、インディゴが特有の会合状態を形成していることを示唆している。また、1.4% o.w.f. の 70℃ は 480nm 付近の吸収が強くなっており、インジルビン (DMSO 溶液の $\lambda_{\max}$ は 490nm 付近) など赤色色素の染着も考えられる。インジルビンは、インディゴの過還元で生成するほか、合成インディゴ中にも不純物として僅かに存在するため、ここでインジルビンの染着が生じて不思議ではない。ナイロンでは、高温ほど K/S が大きくなる傾向が見られた。ナイロンの効果的な染色には、非結晶領域の分子運動が活発になるガラス転移温度 (T_g) を超える熱エネルギーが必要とされ、本結果はこの知見と一致している。ナイロンのスペクトル形状には温度による変化は認められず、70℃ においてもインディゴの会合は進行していないことが示唆される。

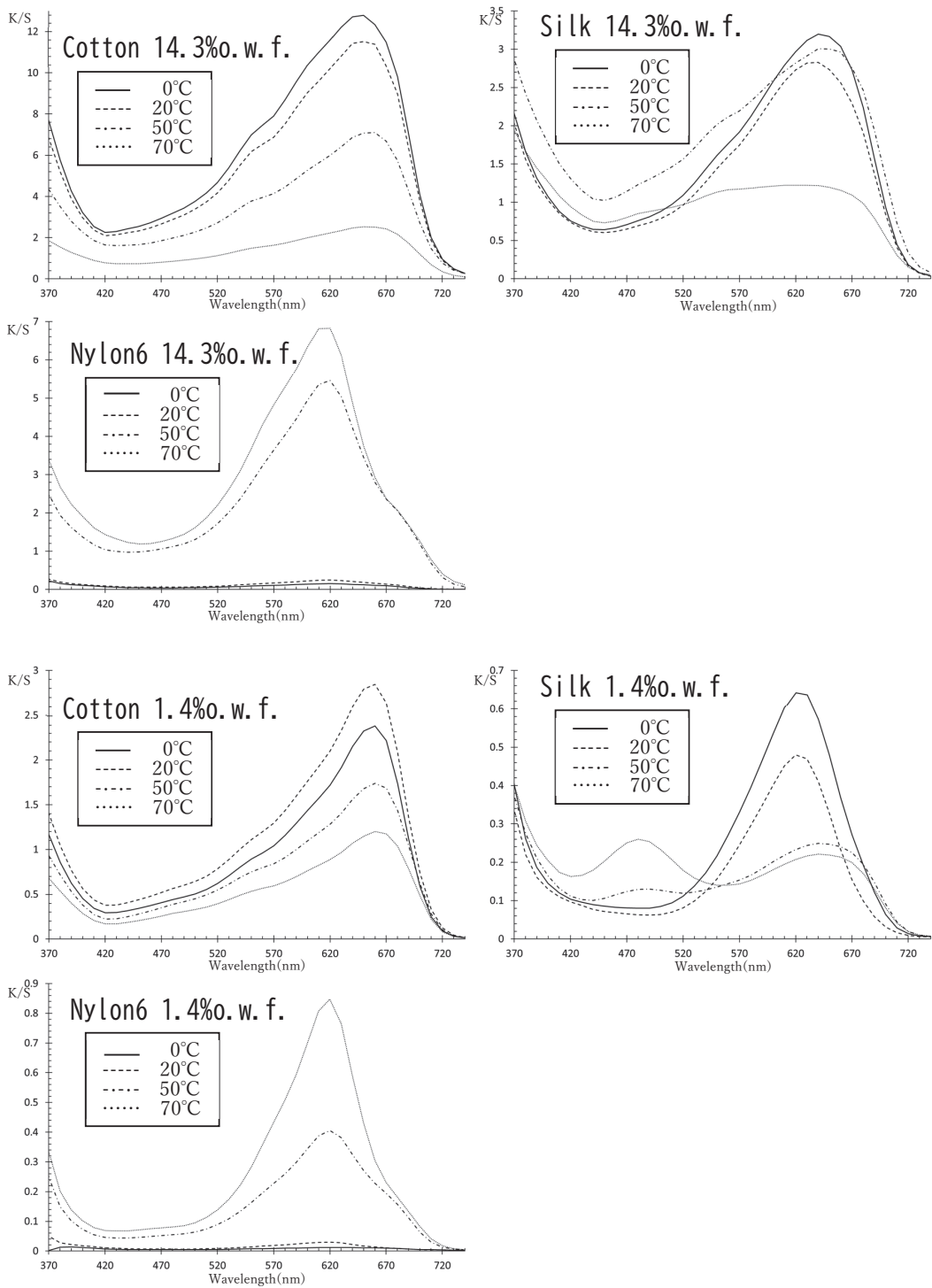


図5 建染めの各染色温度における各繊維の K/S スペクトル

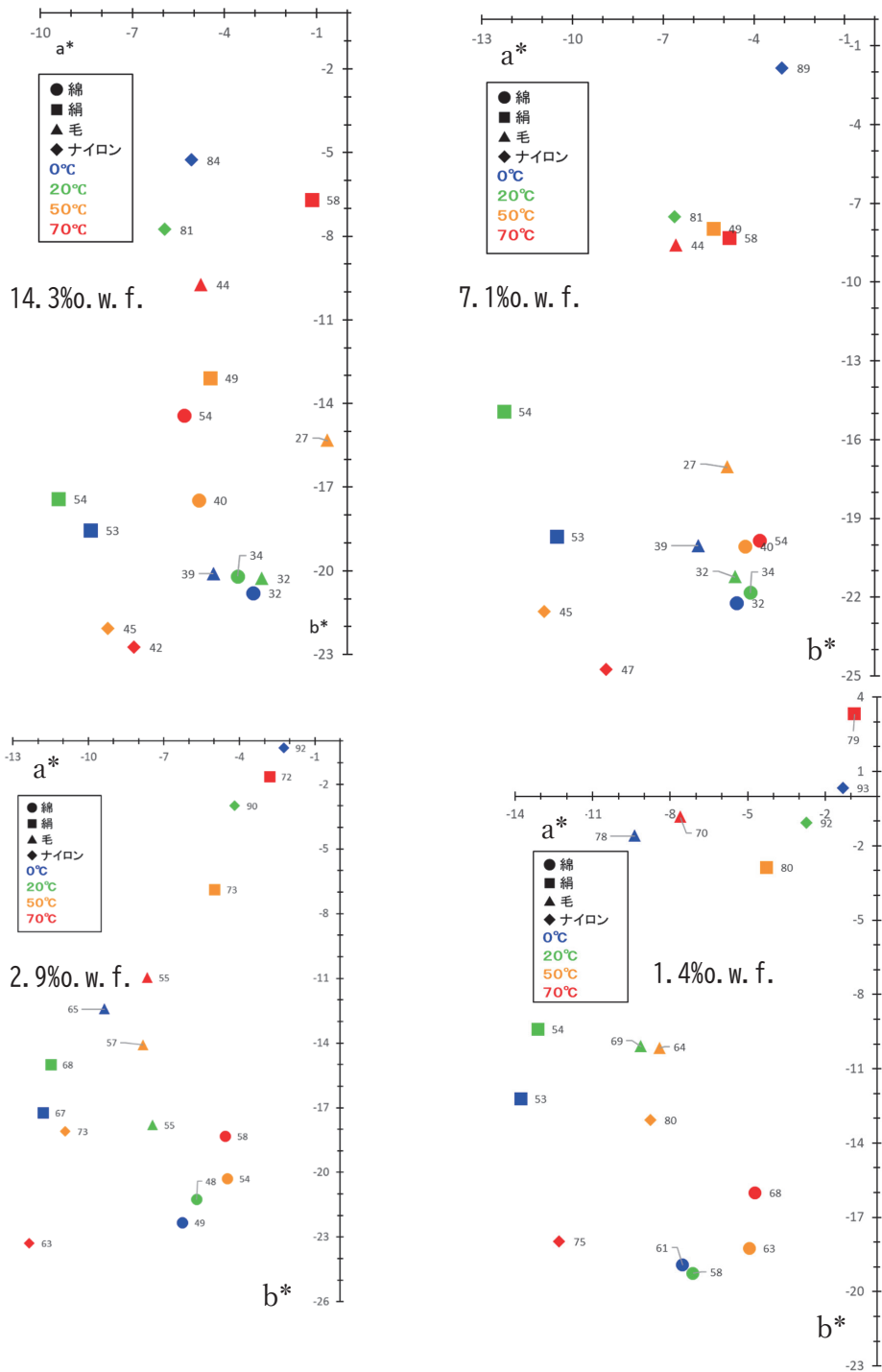


図6 建染めの各染色温度における各繊維の a^*b^* 色度図 (D65)
(プロットの傍の数字は明度 L^* を表す。)

CIELAB（図6）から、綿では、1.4% o.w.f.を除き、2.9、7.1、14.3% o.w.f.の条件で染色温度が低いほど鮮やかであった。また、7.1、14.3% o.w.f.では染色温度が低いほど明度 L^* が低くなった。特に14.3% o.w.f.では、染色温度が低いほど青みが強くなる傾向を示した。絹も概ね同様の傾向を示したが、いずれの染色濃度においても低温ほど鮮やかで濃く染まり、その差は綿よりも顕著であった。50℃や70℃の高温染色では、彩度が低下し、くすんだ色彩となった。

これらの結果から、綿の濃色条件および絹については、染色温度が低いほど鮮やかで濃い色が得られやすいことが示された。本結果は、「冬場に染色すると色が鮮やかになる」という伝承を支持するものであるが、その物理化学的現象の解明においては拡散係数の把握も必要となる。

3.3 ソーピングによる色彩変化

前節で絹の染色において染色温度が色素の会合状態に影響を及ぼすことが示唆された。一方で、染色後の後処理における加温も、色素の会合状態に影響を及ぼす可能性がある。本節では、藍染めにおけるソーピングが色彩に及ぼす影響について検討する。

3.3.1 建染めにおける乾熱処理

一般に、藍を含む建染め染料はソーピングによって色彩が変化することが知られている。これは、繊維表面に付着した色素の脱落や、繊維内部（非結晶領域）におけるインディゴ会合体の成長・凝集といった構造変化に起因すると考えられる。そこで、本検討では、水媒体の影響を排除した乾熱処理（ドライアイロン）が色彩に及ぼす影響を検証した。液相の水が存在しない環境では繊維の膨潤や色素の移動が制限されるため、色彩変化は生じにくいと予想した。

その結果、いずれの繊維においてもK/Sスペクトル（図7）にも有意な変化は確認されず、色彩変化（図8）は極めてわずかであった。これらのわずかな変化は試料表面の皺が伸び平滑になったことに伴う、表面反射特性の変化の範囲内であると判断される。以上のことから、水分を伴わない乾熱処理のみでは、藍の色彩（色素の状態）に実質的な変化は生じないことが確認された。

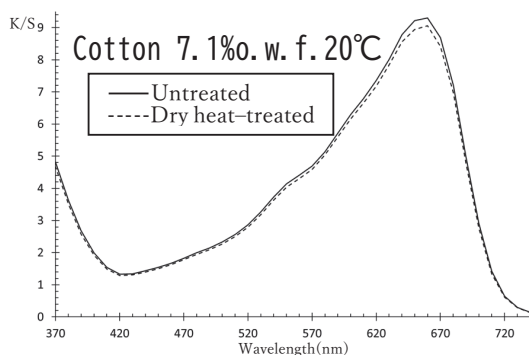
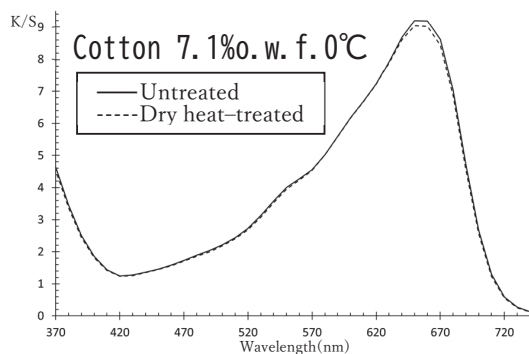


図7 乾熱処理前後の K/S スペクトル

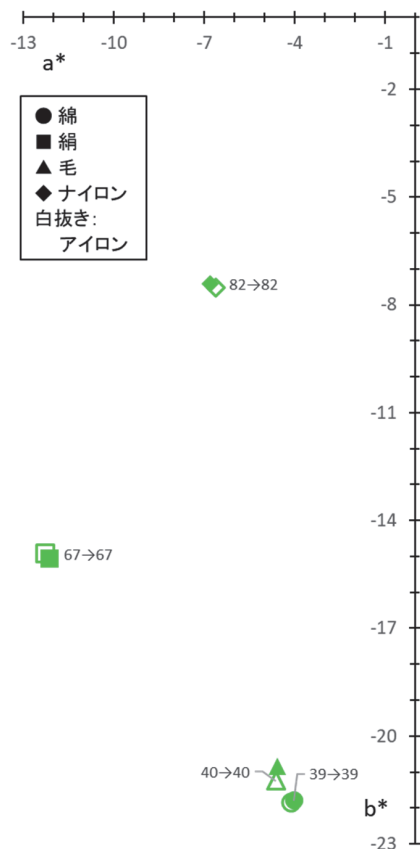


図8 建染め 7.1 % o.w.f、20℃ 染色、染色布乾熱処理前後の a^*b^* 色度図 (D65)

3.3.2 温水処理

3.3.1 において、水分を介さない乾熱処理では色彩に変化が生じないことが確認された。続いて、染色後に各温度の水へ浸漬する温水処理が色彩変化に及ぼす影響について検討した。なお、本節における温水処理とは、界面活性剤などの添加剤を含まない純水による処理を指す。一般に、建染め染料はソーピング工程を経て最終的な色彩が得られるとされている。界面活性剤が存在しない状態であっても、熱水による繊維の膨潤と、それに伴うインディゴ会合の変化が生じ、色彩変化が生じると予想した。

3.3.2.1 建染めにおける湿潤温度

綿やナイロンでは熱水処理による K/S スペクトル (図9) の顕著な変化は見られなかったが、絹では λ_{max} が長波長側にシフトし、インディゴの会合状態にも変化

が生じることが示唆された。また、綿の色彩変化（図 10）はわずかであった一方、絹では顕著な変化が認められた。絹は 50℃ や 70℃ の高温処理によって色相角度 h が増大し、緑みが減少し、青みが増す傾向を示した。絹では、添加剤を用いない熱水処理のみでも色彩変化が生じることが確認された。

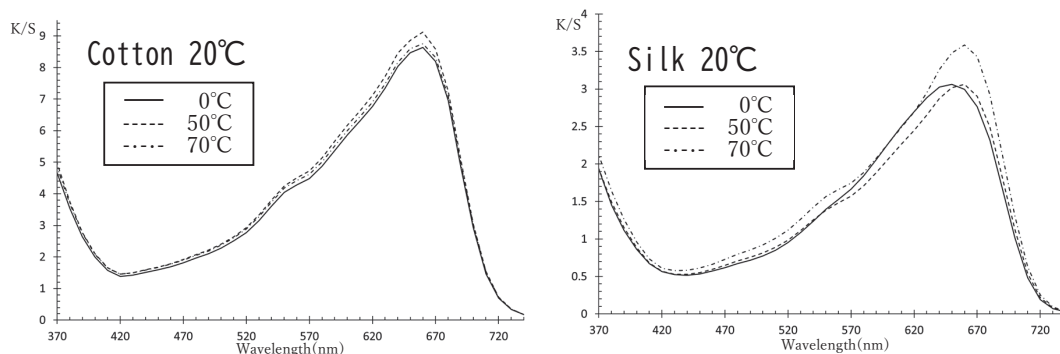


図 9 建染め 14.3% o.w.f、20℃ 染色、温水処理による K/S スペクトル

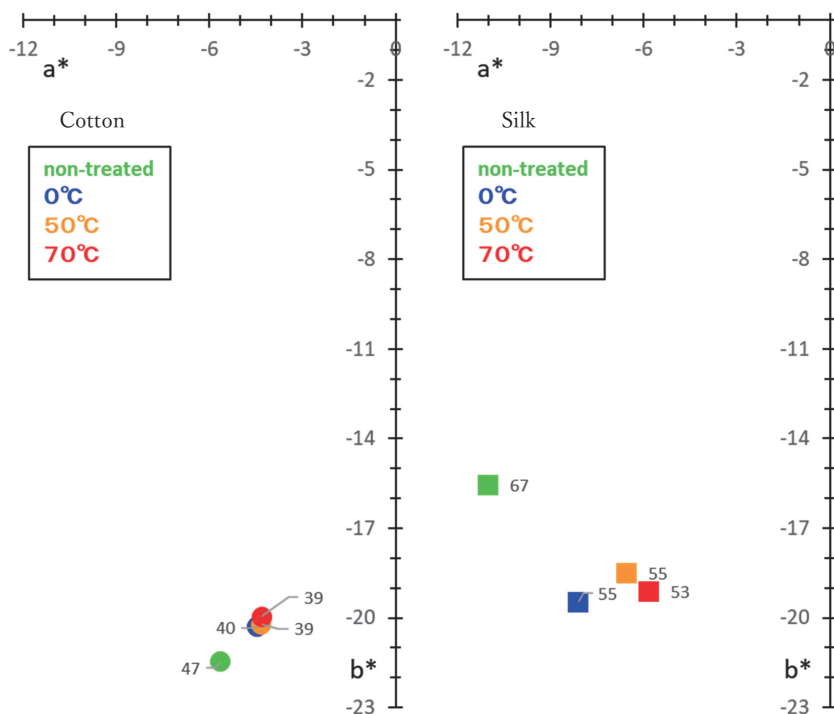


図 10 建染め 14.3% o.w.f、20℃ 染色、温水処理による a^*b^* 色度図 (D65)

3.3.2.2 建染めにおける熱水処理時間

3.3.2.1 では 70℃ までの温水処理について検討したが、一般的なソーピング工程はより高温で実施されることが多い。そこで、90～100℃ の熱水中で所定時間（1、5、15、30 分間）処理した際の色彩変化を検討した。

その結果、K/S スペクトル（図 11）の形状において、絹では明瞭な変化が確認されたが、綿ではほとんど変化が見られなかった。綿、絹ともに、処理時間の経過とともに色が淡くなる傾向が見られた。一方で色彩（図 12）は綿と絹のいずれにおいて

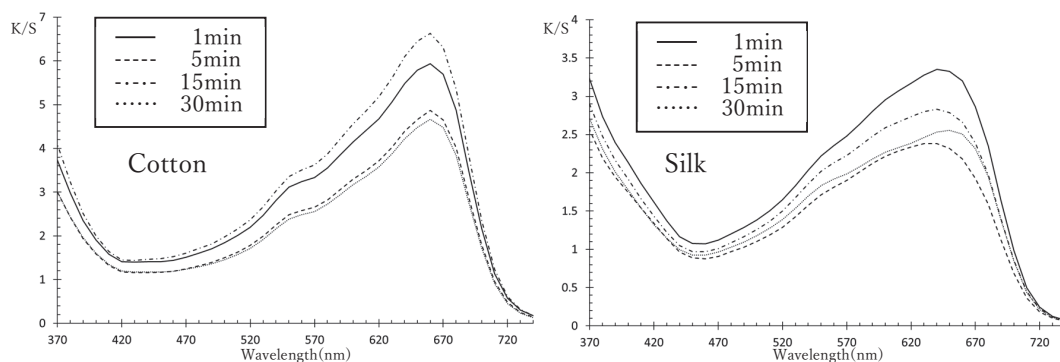


図 11 建染め 14.3% o.w.f、20℃ 染色、熱水処理時間による K/S スペクトル

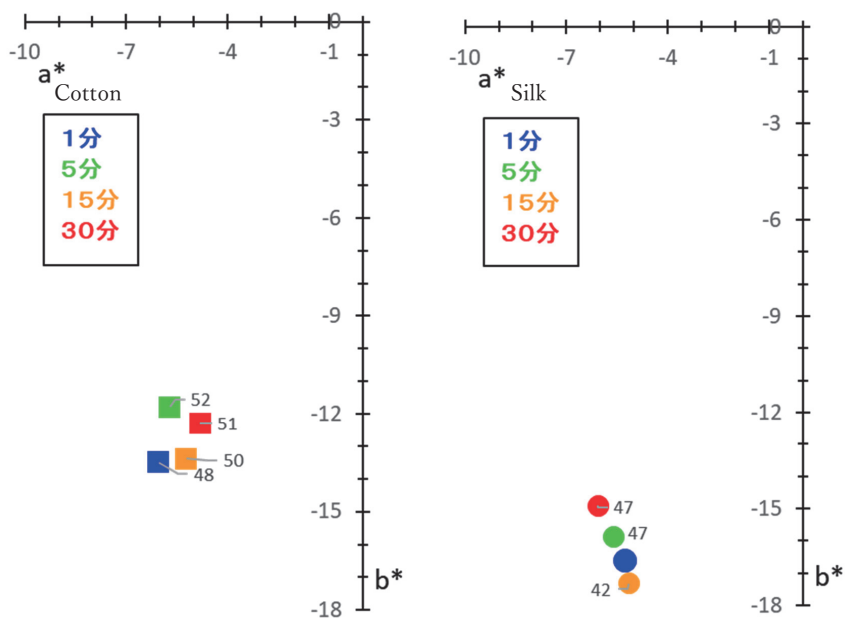


図 12 建染め 14.3% o.w.f、20℃ 染色、熱水処理時間による a^*b^* 色度図 (D65)

も変化が確認された。綿では、処理時間に応じた明確な規則性は見られなかったが、絹では、色相角度 h が増大し、緑みが減少して青みが増す傾向を示した。いずれの繊維も長時間の処理で K/S が低下していたことから、低温染色によって繊維表面に形成されていたインディゴの被膜が、熱水処理によって物理的に脱落し、綿の色彩変化はこれが主因であると推察される。

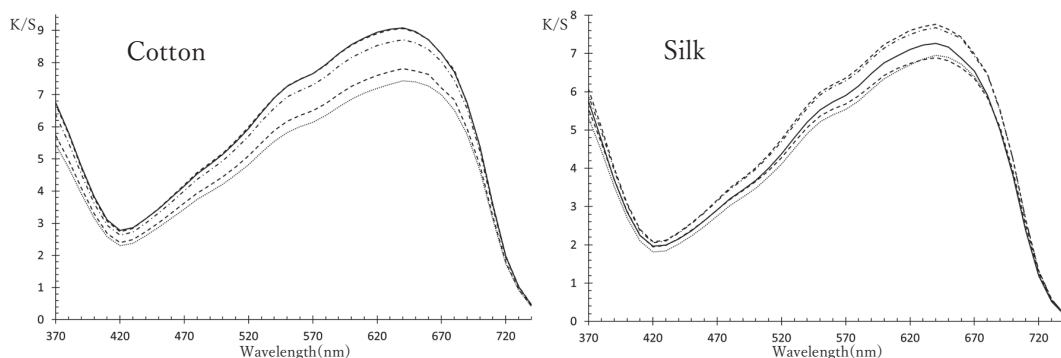


図 13 顔料浸染 10% o.w.f. 熱水処理時間による K/S スペクトル

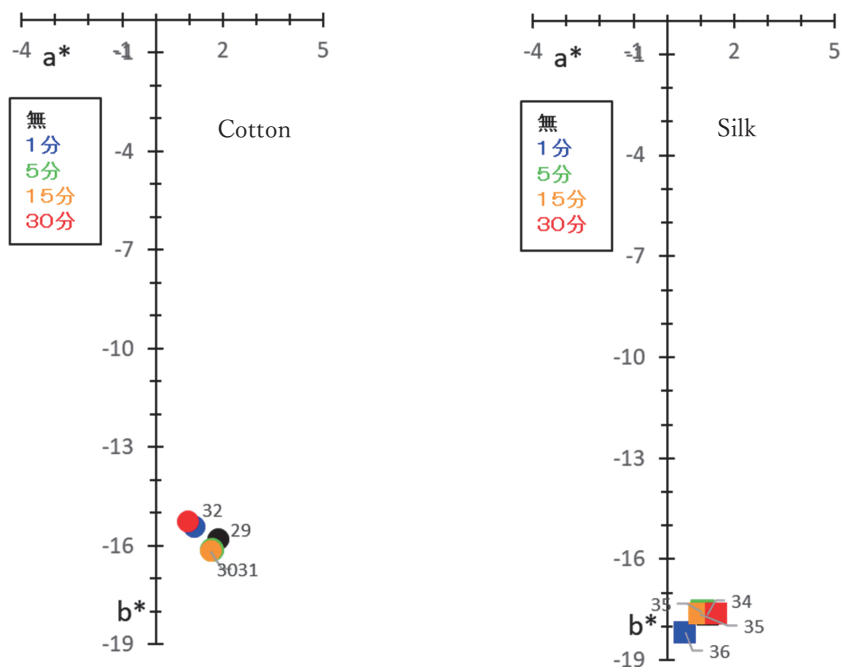


図 14 顔料浸染 10% o.w.f. の熱水処理による a^*b^* 色度図 (D65)

3.3.2.3 顔料浸染における熱水処理時間

顔料浸染における熱水処理が色彩に及ぼす影響について検討した。顔料浸染した布を 90~100℃ の熱水で 1~30 分間処理した結果を示す。K/S スペクトル (図 13) は、綿と絹のいずれにおいても、熱水処理に伴うスペクトル形状の変化は確認されなかった。色彩変化 (図 14) は、建染めの場合と比較して軽微で、いずれの繊維においても明確な規則性は見られなかった。以上のことから、観察された色彩変化は、繊維表面の色素の脱落が主因であると判断される。絹の色彩変化は建染めで生じていたが、顔料浸染では生じなかった。顔料浸染では色素粒子が当初から巨大であり、熱水処理によっても変化しないことが示唆された。

3.3.3 界面活性剤を使用したソーピング

一般に、染色のソーピングは界面活性剤水溶液を用いて行われる。これまでの結果から、界面活性剤を含まない熱水処理でも絹では色彩変化が生じることが明らかとなった。ここでは、界面活性剤が及ぼす影響について検討する。

3.3.3.1 建染めのソーピング

建染めによる綿および絹のソーピング前後の K/S スペクトルを図 15 に示す。綿はソーピングにより K/S が低下したものの、スペクトル形状には変化が見られなかった。すなわち、綿のソーピングでは表面に染着していた色素が脱落することで染色濃度が低下するが、色素の会合状態の変化に伴う色彩変化は生じていないことが示される。それに対して絹ではソーピングによって $\lambda_{\max}$ が長波長側へシフトし、440~540nm の吸収も相対的に増大した。これは温水処理や熱水処理で生じた変化と同じ

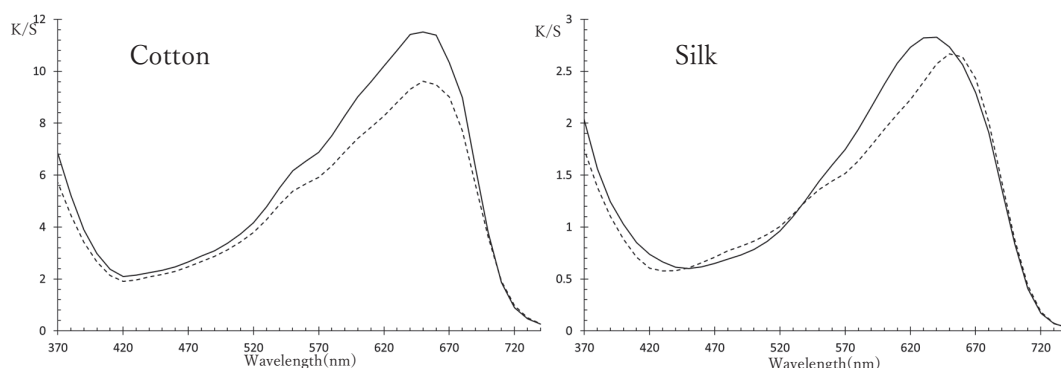


図 15 建染め 14.3% o.w.f、20℃ 染色、DBS ソーピングによる K/S スペクトル

傾向を示し、絹では、界面活性剤の有無にかかわらず、高温での水処理によって色彩変化が生じることが明らかとなった。

3.3.3.2 顔料浸染のソーピング

顔料浸染した綿および絹のソーピング前後の K/S スペクトルを図 16 に示す。建染めの結果とは明確に異なり、綿と絹のいずれにおいても、K/S スペクトルの形状に変化は見られなかった。いずれの繊維も K/S は低下しているが、これは熱ソーピングによって繊維表面に染着していた色素が脱落したことによるものである。顔料浸染では、ソーピングの有無によって色素の会合状態が変化することはなく、色彩変化も生じないことが明らかとなった。

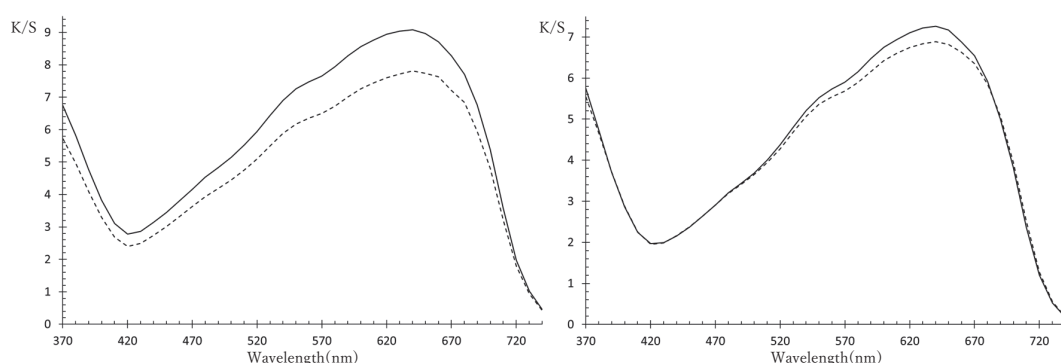


図 16 顔料浸染 10% o.w.f、DBS ソーピング (30 分) による K/S スペクトルの変化

4. 結 言

本研究では、藍（インディゴ）の繊維染色における建染めと顔料浸染の発色特性の違いに着目し、染色条件や後処理が色彩変化に与える物理的要因について検討した。得られた主な知見は以下の通りである。

第一に、建染めにおける染色温度の影響は繊維素材によって大きく異なることが明らかになった。綿や絹などの親水性繊維、あるいは非結晶領域への拡散が容易な繊維では低温染色が濃色・鮮明化に有利である一方、ナイロンではガラス転移温度 (T_g) を超える熱エネルギーが必要とされるなど、各繊維に応じた最適温度が存在することを確認した。

第二に、建染めにおける綿の染色においては、同じ色濃度であっても染料濃度を増減させた 1 回染色と、固定した染料濃度による反復染色では、色素の会合状態が異な

り、色彩が異なる可能性が示された。

第三に、染色後の熱処理に関しては、水分を介さない乾熱処理では色彩変化は認められなかったが、水を媒体とする熱水処理では絹の建染めにおいて顕著な色彩変化が生じた。K/S スペクトルにおける $\lambda_{\max}$ の長波長シフトと、440～540nm の吸収の全体的な増大が確認された。これは色素の会合の成長に伴うものと考えられる。建染めでも綿やナイロン、また絹でも顔料浸染では K/S スペクトル形状の変化が確認されなかった。

第四に、顔料浸染においては、建染めと比較して明るく赤みを帯びた色彩が得られることが確認された。これは巨大な顔料粒子による光散乱の影響と推察される。

参考文献

- 1) 古濱裕樹、坂本ゆか、天然染料における藍の色彩的価値：藍が存在しなかった場合の日本の色、生活環境学研究、9、18-23 (2021)
- 2) H. Schmidt: Indigo – 100 Jahre industrielle Synthese. Chemie in unserer Zeit, 31(3), 121-128. (1997)
- 3) J. N. Etters: Recent Progress in Indigo Dyeing of Cotton Denim Yarn. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 21, 30-34. (1996)
- 4) 川人美洋子：「阿波藍」、阿波農村舞台の会 (2010)
- 5) T. Vickerstaff: 「The Physical Chemistry of Dyeing」, Chapter.9 Dyeing cellulose with vat dyes - 4.The Oxidation and Soaping of Vat Dyes. Oliver and Boyd. 313-315. (1954)
- 6) 菅沼恵子：建染染色物のソーピングと洗浄について、家政学雑誌、30 (6)、539-542 (1979)
- 7) N. Behary, N. Volle: Durable Textile Dyeing/Printing Using Natural Indigo Dyes and Leaves, and Mayan-Inspired Blue Indigo Pigments. Colorants.4, 2. (2025)
- 8) 吉岡常雄：「伝統の染和紙」、紫紅社 (1977)
- 9) 古濱裕樹：特徴ある色彩を有する藍、オレオサイエンス、25、51-57 (2025)
- 10) 古濱裕樹、牛田智、山越さとみ：藍の生葉の煮染めでインジルビンによる紫色が染色される要因、日本家政学会誌、56、389-397 (2005)
- 11) 曾根健夫：インド藍から合成物を反応に使用しないインジルビンの取得法について、葆光、17、31-40 (2006)

藍染における染料と顔料の違いによる心理効果

徳 山 孝 子
古 濱 裕 樹

1. 目 的

藍染めは、染料を使用することが一般的であるが、顔料で染めることもできる。顔料は、染料と異なり、生地の上に付着するため、染料と顔料とでは違って見えることもある。藍染めには、濃いー浅い、鮮やかーくすんだ、冴えたー鈍ったなど感情表現が無数にある。今回は、染料と顔料の両面から藍らしい藍に着目した。

今までの研究では、茜や藍の天然染料で染めた織物をどのような赤色や紺色と認識しているのかを視覚による官能検査を用いて判断することを研究した¹⁻⁶⁾。顔料では、ベンガラ染めを用いて、どのような織物を赤色と認識しているのかを判断した⁷⁾。次に、ベンガラ染めを用いて弁柄色の赤と相似した顔料インキで印刷した顔料インク染めの表面状態を観察するとともに弁柄色のイメージ効果を検討した⁸⁾。弁柄色は、手染めをした時に物理的損傷を受けた形跡があり、赤色顔料が浸透し、少量の微粒子が付着していた。顔料インク染めの試料は、インク層と塗工層の境界が明確であり、塗工層の空隙形状が物理的損傷を受けていないことが観察できた。そこで、顔料と染料の違いによって織物の風合いが変わるのではないかと考えた。

織物に対する風合いは、感覚器官から得られる情報によって微妙に風合いが変化する。この感覚の変化は、顔料や染料の浸透の差違が風合いの趣を変化させるのではないかと考えた。古濱裕樹、徳山孝子著「クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違」では、絹は鉋物染色と顔料染色において色みが異なることを明らかにしている⁹⁾。そこで、藍染は一般的に天然染料を用いて染色するが、顔料で天然染色と同じ趣で染めることができれば、用途の幅が広がるのではないかと考えた。

本研究では、藍染めの天然染色と顔料染色の違いによって見え方がどのように異なるのか、綿、絹、ナイロンの試料を変えて検討するとともに藍色に見える感情効果を明らかにすることを目的とした。

2. 方 法

2.1. 提示刺激

綿、絹、ナイロンの5種類の試料は、次の染料と顔料で染めた。尚、各5種類の試料は、古濱氏が染色したものである。

- 綿、絹、ナイロンの A 試料：染料、10% o.w.f. 1 回染色
- 綿、絹、ナイロンの B 試料：染料、10% o.w.f. 2 回染色
- 綿、絹、ナイロンの C 試料：染料、10% o.w.f. 3 回染色
- 綿、絹、ナイロンの D 試料：染料、20% o.w.f. 1 : 150 1 回染色
- 綿、絹、ナイロンの E 試料：染料、50% o.w.f. 1 : 150 1 回染色
- 綿、絹、ナイロンの A 試料：顔料、10% o.w.f. 1 段目
- 綿、絹、ナイロンの B 試料：顔料、10% o.w.f. 2 段目
- 綿、絹、ナイロンの C 試料：顔料、10% o.w.f. 3 段目
- 綿、絹、ナイロンの D 試料：顔料、2% o.w.f. 1 : 40 1 段目
- 綿、絹、ナイロンの E 試料：顔料、4% o.w.f. 1 : 80 2 段目

染料（綿）



試料 A

試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

顔料（綿）



試料 A

試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

染料（絹）



試料 A

試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

顔料（絹）



試料 A

試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

染料（ナイロン）



試料 A

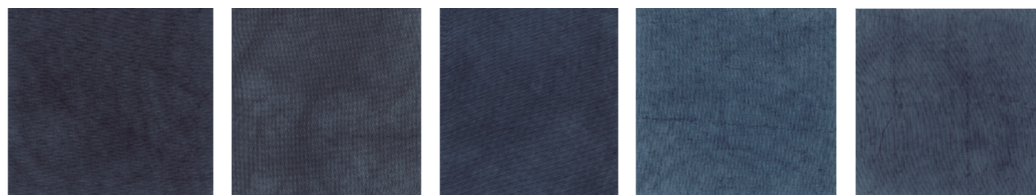
試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

顔料（ナイロン）



試料 A

試料 B

試料 C

試料 D

試料 E

2.2. 染料・薬品

合成インディゴは、株式会社田中直染料店および藍熊染料株式会社のインジゴピュアを使用した。インディゴの還元を使用する水酸化ナトリウム（NaOH）およびヒドロサルファイトナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）は、富士フィルム和光純薬株式会社製の試

薬を用いた。顔料染色には、株式会社田中直染料店の PG 処理剤〈浸染用〉および浸染用分散剤 PG を使用した。

2.3. 繊維

被染繊維として、以下の平織織物を 14×14cm に裁断して使用した。染色に先立ち、50℃の純水（蒸留水）に 15 分間浸潤させ、軽く絞った後、乾燥させずに染色に供した。

- ・綿：ブロード（40S／200 本）糊抜き・精練済、シルケット加工済、東洋紡株式会社製
- ・絹：14 匁紡緯羽二重、株式会社芦城製
- ・ナイロン 6：タフタ（経 70d-12f、緯 70d-24f）、株式会社色染社製

2.4. 5 試料【染料】方法

2.4.1. A 試料：10% o.w.f. 1 回染色

以下の条件で 4 種の繊維を同浴にて染色した。

- ・浴 比：1：50
- ・染料量：10% o.w.f.
- ・還元剤：ヒドロサルファイトナトリウムは染料と同量（重量比）
- ・アルカリ剤：水酸化ナトリウムは染料の 2 倍量（重量比）
- ・還元条件：50℃、15 分間
- ・染色条件：50℃、10 分間
- ・酸化剤：不使用

染色後、染色布は水道水（25℃）を入れたビーカーに入れ 1 分間攪拌した後、取り出し、水道水の流水で酸化発色が目視で完了したと判断できるまで濯いだ。

方法は、C 試料（10% o.w.f. 3 回染色）と共通である。上記 A に記載の条件において、染料量 10% o.w.f. で調製した同一の染液を繰り返し使い、2 回および 3 回の繰り返し染色を実施した。浴比、還元剤およびアルカリ剤の初期投入量、初期還元条件、染色条件、酸化剤、ならびに染色後の処理は A と同一とした。異なる点は以下のとおりである。

- ・染料量：10% o.w.f.（初期投入量のみ）
- ・還元剤およびアルカリ剤：2 回目および 3 回目の染色前に、それぞれ初期投入量の半分量を追加した。

- ・ 2 回目および 3 回目の染色繰り返し前に、薬品追加後 50℃で 10 分間の還元時間を設けた。

2.4.2. D 試料：20% o.w.f. 1：150 1 回染色

方法は、E 試料（50% o.w.f. 1：150 1 回染色）と共通である。上記 2.4.1. の A 試料に記載の条件において、染料量と浴比を変更し染色を実施した。還元剤およびアルカリ剤の初期投入量、初期還元条件、染色条件、酸化剤、ならびに染色後の処理は A 試料と同一とした。異なる点は以下のとおりである。

- ・ 浴 比：1：150
- ・ 染料量：(D 試料) 20% o.w.f.、(E 試料) 50% o.w.f.

2.5. 5 試料【顔料】方法

同一の染液を繰り返し用いる段落ち染色を行った。まず、浸染による顔料吸着を目的として繊維の前処理を施した。株式会社田中直染料店の PG 処理剤〈浸染用〉を用い、PG 処理剤 10% o.w.f.、浴比 1：20 の条件で、60℃で 20 分間処理した。その後、3 回の水洗を行い乾燥させた。

2.5.1. A 試料：10% o.w.f. 1 段

方法は、B 試料（10% o.w.f. 2 段）、C 試料（10% o.w.f. 3 段）も共通である。以下の条件で 3 種の繊維を同浴にて染色した。

- ・ 浴 比：1：10
- ・ 染料量：10% o.w.f.
- ・ 分散剤：株式会社田中直染料店の浸染用分散剤 PG を 5mL/L 添加した。

乳鉢にインディゴと純水、分散剤を入れ、乳棒を用いて 3 分間攪拌した。そこに前処理済みの繊維を投入し、乳鉢内で攪拌しながら常温で 30 分間染色した。染色後、染色布は 25℃の水道水を入れたビーカーに浸漬し、色の流出がなくなるまで、約 10 回繰り返し水を入れ替えて濯いだ。

2.5.2. D 試料：2% o.w.f. 1：40 1 段

上記 2.5.1. A 試料に記載の条件において、染料量と浴比を変更し染色を実施した。異なる点は以下のとおりである。

- ・ 浴 比：1：40

- ・染料量：2% o.w.f.

2.5.3. E 試料：4% o.w.f. 1：80 1段

上記 2.5.1. A 試料に記載の条件において、染料量と浴比を変更し染色を実施した。異なる点は以下のとおりである。

- ・浴 比：1：80
- ・染料量：4% o.w.f.

2.6. 色彩計測

染色布は、ろ紙（Whatman、No.2）3枚を重ねた背景の上に2枚重ねにして設置した。その染色布に対し、コニカミノルタ株式会社製の分光測色計 CM-2600d を用いて色彩を計測し、CIELAB 値および分光反射率（370～740nm を 10nm 間隔の値）を得た。計測は、測色径φ7mm、10°視野で実施し、複数回の計測から異常値を除いた9つの値の平均値を採用した。いずれも正反射光を含む（SCI）モードで測定し、CIELAB 値は D65 光源のものを採用した（表1～表10）。

表1 L*a*b*値（染料、A 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	42.18	-3.73	-16.72	17.13
絹	55.19	-3.17	-9.58	10.09
ナイロン	41.32	-5.38	-23.16	23.77

表2 L*a*b*値（染料、B 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	31.5	-1.73	-18.55	18.63
絹	44.5	-3.15	-13.69	14.05
ナイロン	31.73	-0.37	-20.84	20.84

表3 L*a*b*値（染料、C 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	26.26	0.05	-17.98	17.98
絹	40.32	-2.78	-15.23	15.48
ナイロン	27	3.18	-16.34	16.65

表4 L*a*b*値（染料、D 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	37.36	-2.92	-17.68	17.92
絹	45.15	-2.95	-12.85	13.18
ナイロン	32.85	-0.96	-20.81	20.83

表5 L*a*b*値（染料、E 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	29.24	-0.43	-18.61	18.62
絹	38.11	-1.8	-13.55	13.67
ナイロン	27.85	3.59	-17.65	18.01

表6 L*a*b*値（顔料、A 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	29.66	2.5	-11.92	12.18
絹	23.72	5.05	-11.91	12.93
ナイロン	34.36	2.56	-12.78	13.04

表7 L*a*b*値（顔料、B 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	33.06	1.62	-12.11	12.22
絹	24.25	4.47	-11.51	12.34
ナイロン	38.2	1.89	-11.88	12.03

表8 L*a*b*値（顔料、C 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	31.29	1.79	-13.92	14.03
絹	27.99	2.93	-13.74	14.05
ナイロン	38.13	1.45	-14.63	14.71

表9 L*a*b*値（顔料、D 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	45.58	-0.24	-11.24	11.24
絹	31.92	1.77	-13.3	13.42
ナイロン	51.57	-1.17	-14.59	14.63

表10 L*a*b*値（顔料、E 試料）

	L*	a*	b*	C*
綿	47.52	-0.6	-11.27	11.28
絹	36.73	0.48	-12.82	12.83
ナイロン	55.68	-1.82	-14.89	15

2.7. 藍の染料と顔料染めが藍色に見える、見えない感判定の方法

判定は、藍の染料と顔料染めが藍色に見える、見えない感判定を実施した。判定方法は、染料と顔料の藍染めの各5試料を用いて5段階で評価した。一人の被験者は、「藍色に見える」から「藍色に見えない」まで5試料全ての比較を行い一列に並べた。この時被験者は、「順位を付ける」という規則に従って5枚の試料の藍色に見える、見えない感判定をしたことになる。この規則のことを「尺度」という。評定法は「藍色に見える」から「藍色に見えない」までの5段階とした。この5段階の判定は、データ分析のために順に1～5の評点付けした。藍色に見える、見えない感判定は、染料の綿5試料、次に顔料の綿5試料とした。次は、染料の絹5試料、顔料の絹5試料の順に比較をした。次は、染料のナイロン5試料、顔料のナイロン5試料の順に比較をし、一人の被験者は、計6回の判定を行った。解析方法は、正規化順位法によりt検定を求めた。

藍色に見える、見えない感判定の被験者は、19～21歳の女子学生13名であった。

3. 結 果

3.1. 藍の染料と顔料染めの藍色に見える、見えない感判定：染料で染めた綿

藍の染料と顔料染めの正規化順位法による藍色に見える、見えない感判定により得られたデータから、試料ごとに平均を求めた。染料で染めた綿の試料数が5の場合、平均すなわち正規スコアは、藍色に見える1位B試料、0.5863、2位C試料、0.3959、3位E試料、0.1275、4位D試料、-0.1771、5位A試料、-0.9327の藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表11に示す。

各試料における正規スコアの平均が、正規化順位尺度つまり距離尺度となる。この

表 11 染料で染めた綿の 5 試料の正規スコア（尺度値）

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
-0.9327	0.5863	0.3959	-0.1771	0.1275

ことから各試料の「藍色に見えるから藍色に見えない」という順番がわかった。つまり、ここでは尺度値が大きかった試料 B が藍色に見えると感じられ、試料 A が藍色に見えないと感じられたということである。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。そこで、試料間に有意差があるかどうかを一元配置の分散分析をおこない、t 検定を求めた。表 12 は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率 5% での有意差を示す。図 1 は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。一元配置分散分析の結果からは、要因 A（試料間）に有意な差が認められた（ $F(4, 60) = 11.97, p < .05$ ）。さらに、l.s.d.（最小有意差）法（ $l.s.d. = 0.487$ ）を用いた水準間比較の結果、以下の組み合わせにおいて有意な差が確認された：A 試料と B 試料、A 試料と C 試料、A 試料と D 試料、A 試料と E 試料、B 試料と D 試料、C 試料と D 試料。これらの結果は、A 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆していた。

図 2 の実験結果から、藍染めが最も藍色に見えるから最も藍色に見えないまでが明らかになった。藍色に見える、見えない感では、試料 A と試料 D 間に有意差がある

表 12 試料間の t 検定の判定

試料間	A vs B	A vs C	A vs D	A vs E	B vs C
	-1.52	-1.33	-0.76	-1.06	0.19
判定	*	*	*	*	N.S.

試料間	B vs D	B vs E	C vs D	C vs E	D vs E
	0.76	0.46	0.57	0.27	-0.30
判定	*	N.S.	*	N.S.	N.S.

$l.s.d. (5\%) = 0.487$

* : $p < 0.05$

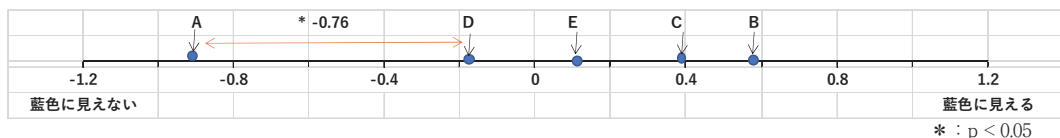


図 1 各試料の尺度値を心理尺度上に表した差の検定結果

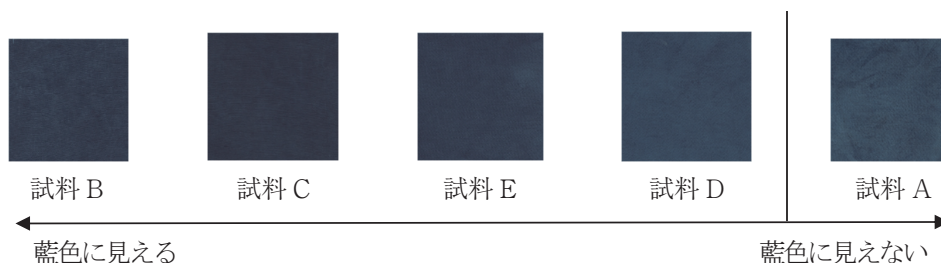


図2 有意な差がある藍色に見えるから藍色に見えない試料の順位

ため、藍色を知る被験者は、藍色に見える試料 B、C、E、D、藍色に見えない試料 A の順で判定することがわかった。

3.2. 藍の染料と顔料染めの藍色に見える、見えない感判定：顔料で染めた綿

顔料で染めた綿の試料数が5の場合、平均すなわち正規スコアは、藍色に見える1位 A 試料、0.8299、2位 C 試料、0.5996、3位 B 試料、0.2285、4位 E 試料、-0.4950、5位 D 試料、-1.1630の藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表13に示す。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。そこで、試料間に有意差があるかどうかを一元配置の分散分析をおこない、t検定を求めた。表14は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率5%での有意差を示す。図3は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。一元配置分散分析の結果からは、要因 A（試料間）に有意な差が認められた ($F(4, 60) = 81.43, p < .05$)。さらに、l.s.d.（最小有意差）法 ($l.s.d. = 0.257$) を用いた水準間比較の結果、以下の組み合わせにおいて有意な差が確認された：A 試料と B 試料、A 試料と D 試料、A 試料と E 試料、B 試料と C 試料、B 試料と D 試料、B 試料と E 試料、C 試料と D 試料、C 試料と E 試料、D 試料と E 試料。これらの結果は、D 試料、E 試料、B 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆していた。

図4の実験結果から、藍染めが最も藍色に見えるから最も藍色に見えないまでが明

表13 顔料で染めた綿の5試料の正規スコア（尺度値）

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
0.8299	0.2285	0.5996	-1.1630	-0.4950

表 14 試料間の t 検定の判定

試料間	A vs B	A vs C	A vs D	A vs E	B vs C
	0.60	0.23	1.99	1.32	-0.37
判定	*	N.S.	*	*	*

試料間	B vs D	B vs E	C vs D	C vs E	D vs E
	1.39	0.72	1.76	1.09	-0.67
判定	*	*	*	*	*

l.s.d. (5%) = 0.257

* : $p < 0.05$

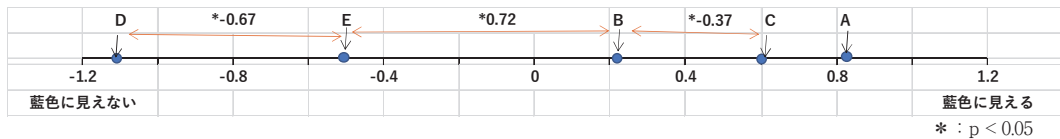


図 3 各試料の尺度値を心理尺度上に表した差の検定結果

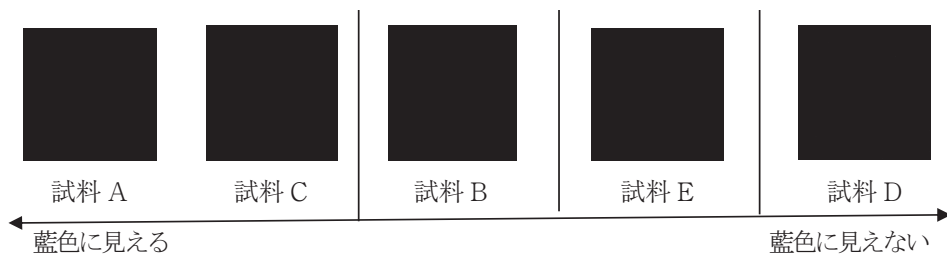


図 4 有意な差がある藍色に見えるから藍色に見えない試料の順位

らかになった。藍色に見える、見えない感では、試料 C と試料 B 間、試料 B と試料 E 間、試料 E と試料 D に有意差があるため、藍色を知る被験者は、最も藍色に見える試料 A、C、次に試料 B、次の試料 E、藍色に見えない試料 D の順で判定することがわかった。

3.3. 藍の染料と顔料染めの藍色に見える、見えない感判定：染料で染めた絹

染料で染めた絹の試料数が 5 の場合、平均すなわち正規スコアは、藍色に見える 1 位 B 試料、0.8051、2 位 A 試料、0.2551、3 位 C 試料、0.1904、4 位 D 試料、-0.3179、5 位 E 試料、-0.9327 の藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表 15 に示す。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。そこで、試料間に有意

差があるかどうかを一元配置の分散分析をおこない、t 検定を求めた。表 16 は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率 5% での有意差を示す。図 5 は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。一元配置分散分析の結果からは、要因 A（試料間）に有意な差が認められた（ $F(4, 60) = 17.50, p < .05$ ）。さらに、l.s.d.（最小有意差）法（ $l.s.d. = 0.443$ ）を用いた水準間比較の結果、以下の組み合わせにおいて有意な差が確認された：A 試料と B 試料、A 試料と D 試料、A 試料と E 試料、B 試料と C 試料、B 試料と D 試料、B 試料と E 試料、C 試料と D 試料、C 試料と E 試料、D 試料と E 試料。これらの結果は、E 試料、D 試料、B 試料が他の試料と比較して

表 15 染料で染めた絹の 5 試料の正規スコア（尺度値）

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
0.2551	0.8051	0.1904	-0.3179	-0.9327

表 16 試料間の t 検定の判定

試料間	A vs B	A vs C	A vs D	A vs E	B vs C
	-0.55	0.06	0.57	1.19	0.61
判定	*	N.S.	*	*	*

試料間	B vs D	B vs E	C vs D	C vs E	D vs E
	1.12	1.74	0.51	1.12	0.61
判定	*	*	*	*	*

l.s.d. (5%) = 0.443

* : $p < 0.05$

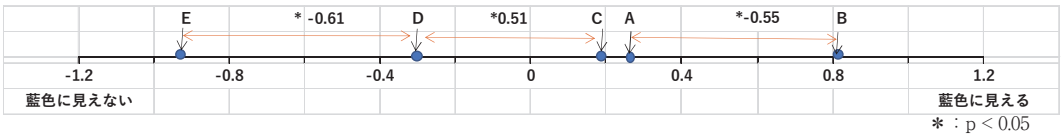


図 5 各試料の尺度値を心理尺度上に表した差の検定結果

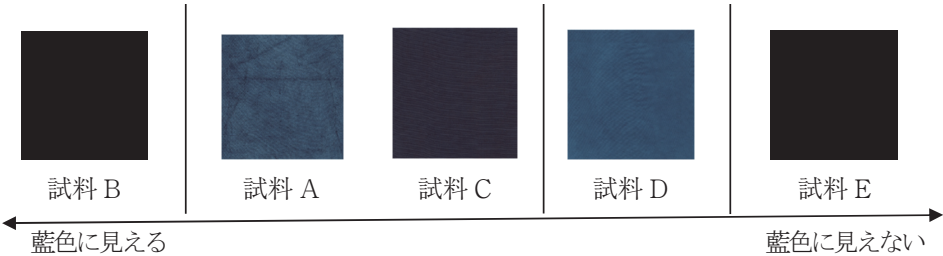


図 6 有意な差がある藍色に見えるから藍色に見えない試料の順位

有意に異なる特性を有することを示唆していた。

図6の実験結果から、藍染めが最も藍色に見えるから最も藍色に見えないまでが明らかになった。藍色に見える、見えない感では、試料Bと試料A間、試料Cと試料D間、試料Dと試料Eに有意差があるため、藍色を知る被験者は、最も藍色に見える試料B、次に試料A、C、次の試料D、藍色に見えない試料Eの順で判定することがわかった。

3.4. 藍の染料と顔料染めの藍色に見える、見えない感判定：顔料で染めた絹

顔料で染めた絹の試料数が5の場合、平均すなわち正規スコアは、藍色に見える1位B試料、0.2170、2位C試料、0.1789、3位E試料、-0.1142、4位A試料、-0.1408、D試料-0.1408の藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表17に示す。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。そこで、試料間に有意差があるかどうかを一元配置の分散分析をおこない、t検定を求めた。表18は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率5%での有意差を示す。図7は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。一元配置分散分析の結果からは、要因A（試料間）に有意な差が認められた（ $F(4, 60) = 0.65$ 、 $p < .05$ ）。さらに、l.s.d.（最小有意差）法（ $l.s.d. = 0.639$ ）を用いた水準間比較の結果、有意な差が確認されなかった。これらの結果は、他の試料と比較して有意に異なる特性を有することがなかった。

表17 顔料で染めた絹の5試料の正規スコア（尺度値）

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
-0.1408	0.2170	0.1789	-0.1408	-0.1142

表18 試料間のt検定の判定

試料間	A vs B	A vs C	A vs D	A vs E	B vs C
	-0.36	-0.32	0.00	-0.03	0.04
判定	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
試料間	B vs D	B vs E	C vs D	C vs E	D vs E
	0.36	0.33	0.32	0.29	-0.03
判定	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

l.s.d. (5%) = 0.639

* : $p < 0.05$

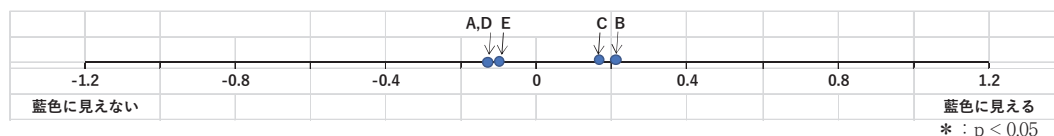


図7 各試料の尺度値を心理尺度上に表した差の検定結果

3.5. 藍の染料と顔料染めの藍色に見える、見えない感判定：染料で染めたナイロン

染料で染めたナイロンの試料数が5の場合、平均すなわち正規スコアは、藍色に見える1位B試料、0.5615、2位A試料、0.1028、3位E試料、0.1009、4位C試料、-0.2684、5位D試料、-0.4968の藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表19に示す。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。そこで、試料間に有意差があるかどうかを一元配置の分散分析をおこない、t検定を求めた。表20は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率5%での有意差を示す。図8は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。一元配置分散分析の結果からは、要因A（試料間）に有意な差が認められた（ $F(4, 60) = 3.87$ 、 $p < .05$ ）。さらに、l.s.d.（最小有意差）法（ $\text{l.s.d.} = 0.582$ ）を用いた水準間比較の結果、以下の組み合わせにおいて有意な差が確認された：B試料とC試料、B試料とD試料。これらの結果は、B試料とC試料、D試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆していた。

表19 染料で染めたナイロンの5試料の正規スコア（尺度値）

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
0.1028	0.5615	-0.2684	-0.4968	0.1009

表20 試料間のt検定の判定

試料間	A vs B	A vs C	A vs D	A vs E	B vs C
	-0.46	0.37	0.60	0.00	0.83
判定	N.S.	N.S.	*	N.S.	*

試料間	B vs D	B vs E	C vs D	C vs E	D vs E
	1.06	0.46	0.23	-0.37	-0.60
判定	*	N.S.	N.S.	N.S.	*

$\text{l.s.d.} (5\%) = 0.582$

* : $p < 0.05$

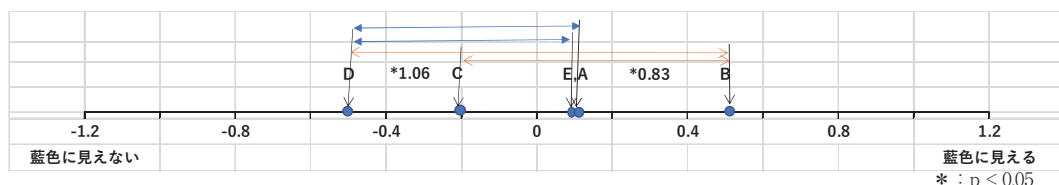


図8 各試料の尺度値を心理尺度上に表した差の検定結果

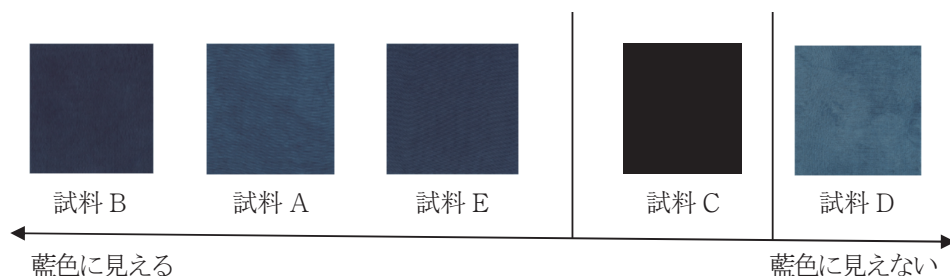


図9 有意な差がある藍色に見えるから藍色に見えない試料の順位

図9の実験結果から、藍染めが最も藍色に見えるから最も藍色に見えないまでが明らかになった。藍色に見える、見えない感では、試料Bと試料C間、試料Bと試料D間に有意差があるため、藍色を知る被験者は、最も藍色に見える試料B、A、E、藍色に見えない試料C、Dの順で判定することがわかった。

3.6. 藍の染料と顔料染めの藍色に見える、見えない感判定：顔料で染めたナイロン

顔料で染めたナイロンの試料数が5の場合、平均すなわち正規スコアは、藍色に見える1位A試料、0.8565、2位C試料、0.3065、3位B試料、0.1257、4位E試料、-0.3046、5位D試料、-0.9840の藍色に見えないとなった。順位データを正規スコア（尺度値）に返還したものを表21に示す。

次に、この段階では単に順番がわかったというだけで、試料間に統計的に有意な差が存在しているかどうかについては言及することができない。そこで、試料間に有意差があるかどうかを一元配置の分散分析をおこない、t検定を求めた。表22は、各試料における差の検定結果である。「*」は、危険率5%での有意差を示す。図10は、各試料の尺度値を心理尺度上に表した。一元配置分散分析の結果からは、要因A（試料間）に有意な差が認められた（ $F(4, 60) = 22.13, p < .05$ ）。さらに、l.s.d.（最小有意差）法（ $l.s.d. = 0.415$ ）を用いた水準間比較の結果、以下の組み合わせにおいて有意な差が確認された：A試料とB試料、A試料とC試料、A試料とD試料、A試料とE試料、B試料とD試料、C試料とD試料、C試料とE試料、D試料とE試料。

表 21 顔料で染めたナイロンの 5 試料の正規スコア（尺度値）

A試料	B試料	C試料	D試料	E試料
0.8565	0.1257	0.3065	-0.9840	-0.3046

表 22 試料間の t 検定の判定

試料間	A vs B	A vs C	A vs D	A vs E	B vs C
	0.73	0.55	1.84	1.16	-0.18
判定	*	*	*	*	N.S.

試料間	B vs D	B vs E	C vs D	C vs E	D vs E
	1.11	0.43	1.29	0.61	-0.68
判定	*	N.S.	*	*	*

l.s.d. (5%) = 0.415

* : $p < 0.05$

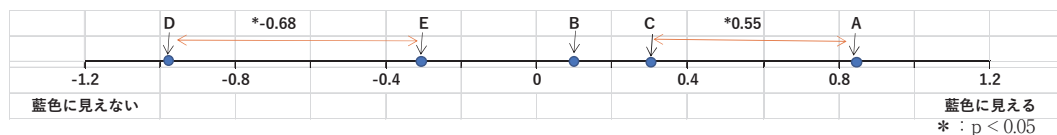


図 10 各試料の尺度値を心理尺度上に表示した差の検定結果

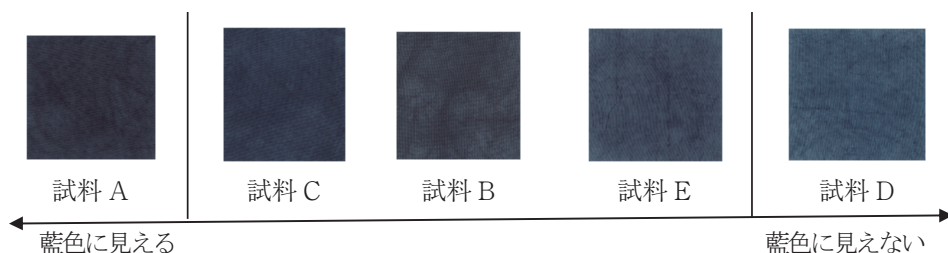


図 11 有意な差がある藍色に見えるから藍色に見えない試料の順位

これらの結果は、A 試料、D 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆していた。

図 11 の実験結果から、藍染めが最も藍色に見えるから最も藍色に見えないまでが明らかになった。藍色に見える、見えない感では、試料 A と試料 C 間、試料 E と試料 D 間に有意差があるため、藍色を知る被験者は、最も藍色に見える試料 A、次に試料 C、B、E、藍色に見えない試料 D の順で判定することがわかった。

4. 考 察

本研究では、藍染めの天然染色と顔料染色の違いによって見え方がどのように異なるのか、綿、絹、ナイロンの試料を変えて検討した。

染料で染めた試料（綿）の藍色に見える、見えない感では、試料 A と試料 D 間に有意差があるため、藍色に見える試料 B、C、E、D、藍色に見えない試料 A の順で判定することがわかった。「女子大生における藍染めの視覚効果——絹、綿、麻織物の順列組合せを用いて——」¹⁰⁾では、藍色に見える・見えない感は、素材間で藍色の濃さの印象によって趣きが異なるため、素材独自の色味を評価する必要があることがわかっている。今回の素材は綿を使用しているため、藍色の濃さが関係しているのではないかと考えた。そこで、5 試料の明度 (L^*) は、B 試料、31.5、C 試料、26.26、E 試料 29.24、D 試料、37.36、A 試料、42.18 であった。明度の高い A 試料が藍色に見えないことがわかった。藍色の濃さでは、試料表面の色むらが評価に関係し、A 試料が藍色に見えないと評価したと考えられる。

顔料で染めた試料（綿）の藍色に見える、見えない感では、A 試料と B 試料、A 試料と D 試料、A 試料と E 試料、B 試料と C 試料、B 試料と D 試料、B 試料と E 試料、C 試料と D 試料、C 試料と E 試料、D 試料と E 試料間に有意な差があるため、試料 A、C が藍色に見え、次は試料 B、次は試料 E、試料 D の順に藍色に見えなかった。5 試料の明度 (L^*) は、A 試料、29.66、C 試料、31.29、B 試料、33.06、E 試料、47.52、D 試料、45.58 の順に藍色に見えないとなった。藍色に見える、見えない感判定は、明度が高くなるにつれて見えないと感ずることがわかった。ここでは、染料と顔料の共通する判定は、明度の違いが藍色に見える、見えないに影響していることがわかった。

染料で染めた試料（絹）の藍色に見える、見えない感では、A 試料と B 試料、A 試料と D 試料、A 試料と E 試料、B 試料と C 試料、B 試料と D 試料、B 試料と E 試料、C 試料と D 試料、C 試料と E 試料、D 試料と E 試料間に有意な差があるため、藍色に見える試料 B、試料 A、C、試料 D、試料 E の順に藍色に見えないと判定することがわかった。綿試料は、素材間で藍色の濃さの印象によって藍色に見える、見えない感判定をしていたが、濃い藍色の試料 E が一番藍色に見えなかった。絹織物の評価は、藍色の濃さで評価していないことがわかった。ここでは、絹本来の特性である光沢をかみした趣の違いで評価しているのではないかと考えられる。

顔料で染めた試料（絹）は、試料間に有意な差が確認されなかった。試料間では、明度の差がある藍色の試料であると考えられるが、藍色に見える、見えない感判定で

は有意差がなかった。試料（綿）と同じような濃い藍色の印象があるため、絹織物の趣が評価に影響しなかったのではないかと考えられる。

染料で染めた試料（ナイロン）の藍色に見える、見えない感では、B 試料と C 試料、B 試料と D 試料に有意な差があるため、藍色に見える試料 B、A、E、試料 C、D の順に藍色に見えないと判定することがわかった。試料 C は、藍色の濃い印象であったが、評価では藍色に見えなかった。染料で染めた（綿）の藍色は、濃さの印象によって藍色に見える、見えない感を評価していたが、素材（ナイロン）の場合は、濃さの印象で評価していないことがわかった。試料 E は、ナイロンの繊維内まで染料が浸透しているため、表面に染めむらが見えなかった。一方、藍色に見える試料 B、A、D は、試料表面に染めむらがあるが、藍色に見える評価であった。試料（ナイロン）は、ナイロン素材の趣が感じられる試料を評価しているのではないかと考えられる。

顔料で染めた試料（ナイロン）は、B 試料と C 試料、B 試料と D 試料に有意な差があるため、藍色に見える試料 A、次に試料 C、B、E、試料 D が藍色に見えなかった。藍色に見える試料 A と藍色に見えない試料 D では、藍色の濃さが関係し、藍色が濃い方が藍色に見え、藍色が薄い色が藍色に見えなかった。顔料で染めたナイロンは、藍色に染めた場合は、濃いほど藍色に見える通説と同じであった。

5. 結 論

藍染めの天然染色と顔料染色の違いは、綿、絹、ナイロンの試料を変えることによって、見え方がどのように異なるのかを検討した。

染料で染めた（綿）は一元配置分散分析の結果から A 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有し、顔料で染めた（綿）は D 試料、E 試料、B 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆した。被験者は、染料で染めた藍色に見える試料 B、C、E、D、藍色に見えない試料 A の順で判定することがわかった。試料 A は、明度が他の試料よりも高く、藍色に見えないことがわかった。顔料染料では、最も藍色に見える試料 A、C、次に試料 B、次の試料 E、藍色に見えない試料 D の順で判定することがわかった。染料と顔料で染めた（綿）は、藍色に見える、見えない感判定において明度が高くなるにつれて見えないと感ずることがわかった。染料と顔料の共通する判定は、明度の違いが影響していることがわかった。

染料で染めた（絹）は、一元配置分散分析の結果から E 試料、D 試料、B 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆し、顔料では有意な差が確

認められなかった。被験者は、染料で染めた（絹）を最も藍色に見える試料 B、次に試料 A、C、次の試料 D、藍色に見えない試料 E の順で判定することがわかった。絹織物の評価は、藍色の濃さで評価していないことがわかった。ここでは、絹本来の特性である光沢をかみした趣の違いで評価しているのではないかと考えられる。顔料で染めた（絹）、試料（綿）と同じような濃い藍色の印象があるため、絹織物の趣が評価に影響しなかったのではないかと考えられる。

染料で染めた（ナイロン）は、一元配置分散分析の結果から B 試料と C 試料、D 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有し、顔料では、A 試料、D 試料が他の試料と比較して有意に異なる特性を有することを示唆した。被験者は、染料で染めた（ナイロン）では最も藍色に見える試料 B、A、E、藍色に見えない試料 C、D の順で判定することがわかった。染料で染めた（ナイロン）の藍色は、濃さの印象で評価していないことがわかった。一方、顔料で染めた（ナイロン）は藍色の濃さに関係し、藍色が濃い方が藍色に見え、薄い方が藍色に見えなかった。顔料で染めた（ナイロン）は、濃いほど藍色に見える通説と同じであった。染料と顔料で染めた（ナイロン）は、染料で染めた時はナイロンの素材の趣が感じられる試料を評価しているのに対し、顔料で染めた（ナイロン）は表面が染料、試料（綿）と同じ趣が感じられたため、濃いほど藍色に見えたと考えられる。

試料（綿）は、染料と顔料に関わらず、濃い色の印象が藍色に見えることがわかった。染料で染めた試料（絹）と試料（ナイロン）は、表面の色ムラが視覚的に感じられても素材の特性を加味して評価していることがわかった。一方、顔料染料は、試料の表面に藍色が定着するため、素材の特性が試料（綿）の趣に相似する。そのため、濃い色の方が藍色に見える評価をしたと考えられる。ここでは綿、絹、ナイロンの素材の違いは、試料（綿）の濃い色を藍色に見え、明度が高くなると藍色に見えないことがわかるとともに、試料（絹）と（ナイロン）は、素材の特性を加味して評価していることがわかった。

引用文献

- 1) 徳山孝子：「女子大生における茜染めの視覚効果に関する嗜好研究」、論文集「葆光」(25)、29-38 頁、2014 年 3 月
- 2) 徳山孝子：「麻織物における藍染めの視覚効果」、論文集「葆光」(26)、21-29 頁、2015 年 3 月
- 3) 徳山孝子：「素材の違いにおける茜染めの視覚効果 —— 麻織物、絹織物、綿織物

- を中心に——」、論文集「葆光」(27)、15-26 頁、2016 年 3 月
- 4) 徳山孝子：「女子大生における藍染めの視覚効果——絹、綿、麻織物の順列組合せを用いて——」、論文集「葆光」(28)、19-31 頁、2017 年 3 月
 - 5) 徳山孝子：「正規化順位法を用いて藍染めの視覚評価——絹、綿、麻織物を用いて」、論文集「葆光」(29)、17-29 頁、2018 年 3 月
 - 6) 徳山孝子：「正規化順位法を用いた茜染めの視覚評価——茜色に思う、思わない感判定を中心に——」、論文集「葆光」(30)、15-24 頁、2019 年 3 月
 - 7) 徳山孝子：「ベンガラ染めと弁柄色の視覚効果」、論文集「葆光」(34)、21-31 頁、2023 年 3 月
 - 8) 徳山孝子：「顔料（弁柄色）の赤色における インクジェットプリンターの顔料インク染めの表面分析とイメージ効果」、論文集「葆光」(35)、21-31 頁、2024 年 3 月
 - 9) 古濱裕樹、徳山孝子：「クロムイエロー染色における染料と顔料の色彩的相違」、論文集「葆光」(36)、2025 年 3 月
 - 10) 上掲 4)

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、後援を賜った覚誉会に感謝致します。

藍染における染料と顔料の違いによる心理効果を用いて 人間と AI（ChatGPT）による藍らしい藍の評価

徳 山 孝 子

1. 目 的

「藍染における染料と顔料の違いによる心理効果」では、藍染めの天然染色と顔料染色の違いによって見え方がどのように異なるのか、綿、絹、ナイロンの試料を変えて検討するとともに藍色に見える感情効果を明らかにした^{*)}。

染料と顔料で染めた（綿）は、藍色に見える、見えない感判定において明度が高くなるにつれて見えないと覚えることがわかった。染料で染めた（絹）は、顔料は有意な差が確認されなかった。ここでは、絹本来の特性である光沢をかみした趣の違いで評価しているのではないかと考えた。染料で染めた（ナイロン）の藍色は、濃さの印象で評価していないことがわかった。一方、顔料で染めた（ナイロン）は藍色の濃さが関係し、藍色が濃い方が藍色に見え、薄い方が藍色に見えなかった。試料（綿）は、染料と顔料に関わらず、濃い色の印象が藍色に見えることがわかった。染料で染めた試料（絹）と試料（ナイロン）は、表面の色ムラが視覚的に感じられても素材の特性を加味して評価していることがわかった。一方、顔料は、試料の表面に藍色が定着するため、素材の特性が試料（綿）の趣に相似する。そのため、濃い色の方が藍色に見える評価をしたと考えられる。そこで、同じ試料を用いて ChatGPT に尋ねると同じ結果が導かれるのかどうか疑問視した。

本研究では、人間と AI（ChatGPT）[以下、AI と示す] による藍らしい藍の評価を行い、その結果を人間の藍色に見える感情効果との比較をするとともに AI は、どのような基準で評価しているのかを模索することを目的とした。

2. AI（ChatGPT）による藍らしい藍の評価

AI に用いた試料は、「藍染における染料と顔料の違いによる心理効果」^{*)}と同じ綿、絹、ナイロンの5種類の染料と顔料で染めものである。

AI には、次の染めた条件を提示した。

綿、絹、ナイロンの A 試料：染料、10% o.w.f. 1 回染色

綿、絹、ナイロンの B 試料：染料、10% o.w.f. 2 回染色
綿、絹、ナイロンの C 試料：染料、10% o.w.f. 3 回染色
綿、絹、ナイロンの D 試料：染料、20% o.w.f. 1：150 1 回染色
綿、絹、ナイロンの E 試料：染料、50% o.w.f. 1：150 1 回染色
綿、絹、ナイロンの A 試料：顔料、10% o.w.f. 1 段目
綿、絹、ナイロンの B 試料：顔料、10% o.w.f. 2 段目
綿、絹、ナイロンの C 試料：顔料、10% o.w.f. 3 段目
綿、絹、ナイロンの D 試料：顔料、2% o.w.f. 1：40 1 段目
綿、絹、ナイロンの E 試料：顔料、4% o.w.f. 1：80 2 段目

AI に尋ねたプロンプトは①染料の綿、②顔料の綿、③染料の絹、④顔料の絹、⑤染料のナイロン、⑥顔料のナイロンの順である。

以下は、筆者と AI の会話である。尚、ブロック字と**の記号は、AI が強調したい内容である。

① 染料の綿

筆者：綿織物の試料に藍染めをしました。A、B、C、D、E の試料のように染まりました。A、B、C、D、E の試料を見てもらえますか？

AI： はい、ぜひ見せてください。**A・B・C・D・E の試料の写真**をアップロードしていただければ、色の出方・ムラ・濃淡・発色の違いなどを順に拝見します。

筆者：A・B・C・D・E の試料を貼り付けました。藍らしい藍を順番に教えてください。

AI： 拝見しました。5 点ともきれいに藍が出ていますね。そのうえで、**「藍らしい藍（＝深み・冴え・落ち着きのバランス）」**という観点で、**私見になります**が順番をつけます。

② 顔料の綿

筆者：染料ではなく、顔料で染めた試料を見て、藍らしい藍を選んでもらえますか。

AI： はい、もちろんできます。**顔料で染めた試料でも、「藍らしい藍」**かどうかは十分に評価可能です。まずは、**A・B・C・D・E の試料写真**をアップロードしてください。拝見したうえで、藍らしい順に整理します。

筆者：綿織物を顔料で染めた A・B・C・D・E の試料を貼り付けました。藍らしい藍を順番に教えてください。

AI： 拝見しました。**顔料染めの綿**として見ると、全体に「表面に乗る感じ」はありますが、その中でも**藍らしさ（沈み・落ち着き・青の奥行き）**には明確

な差が見えます。評価軸はこれまでどおり、①青が立ちすぎない ②灰み・沈みがある ③表面に浮きすぎないです。

③ 染料の絹

筆者：絹織物の試料に藍染めをしました。A、B、C、D、Eの試料のように染まりました。A、B、C、D、Eの試料を見てもらえますか？

AI： はい、もちろんです。A・B・C・D・Eの絹織物の試料の写真をアップロードしてください。拝見します。

筆者：A・B・C・D・Eの試料を貼り付けました。藍らしい藍を順番に教えてください。

AI： 拝見しました。ありがとうございます。同じ画像を**改めて「絹の藍としての完成度」**という視点で、落ち着いて整理しますね。評価軸は前回と同じく**①深み（沈み） ②青の冴え ③絹らしい上品さ（紫・黒への転び過多を避ける）**です。

④ 顔料の絹

筆者：顔料染めで絹織物を見てもらえますか。

AI： はい、もちろん見ます。顔料染めの絹織物（A・B・C・D・E）の写真をアップロードしてください。

筆者：絹織物を顔料で染めたA・B・C・D・Eの試料を貼り付けました。藍らしい藍を順番に教えてください。

AI： 拝見しました。顔料×絹はいちばん判断が難しい条件ですが、その分「藍らしさ」の差がよく見えます。ここでは①青みと沈みのバランス／②紫・黒への転び過多の有無／③顔料が浮いて見えないか を基準に並べます。

⑤ 染料のナイロン

筆者：ナイロンの試料に藍染めをしました。A、B、C、D、Eの試料のように染まりました。A、B、C、D、Eの試料を見てもらえますか？

AI： はい、ぜひ拝見したいです。ナイロンのA・B・C・D・E試料の写真をアップロードしてください。

筆者：A・B・C・D・Eの試料を貼り付けました。藍らしい藍を順番に教えてください。

AI： 拝見しました。ナイロンらしい均一性と青の強さがはっきり出ていますね。ここでは「藍らしい藍」を、①青みの冴えと深みの両立／②黒・紫への転び過多を避けているか／③合成繊維的な“派手さ”が出すぎていないか、という軸で

並べます。

⑥ 顔料のナイロン

筆者：ナイロンの試料を顔料で染めた藍らしい藍を見てもらえますか

AI： はい、もちろん見ます。顔料で染めたナイロンの試料（A・B・C・D・E）の写真をアップロードしてください。

筆者：ナイロンを顔料で染めたA・B・C・D・Eの試料を貼り付けました。藍らしい藍を順番に教えてください。

AI： 拝見しました。顔料×ナイロンは、青が出やすく「藍らしさ」が崩れやすい条件ですが、その中でも差ははっきり見えます。評価軸は①青が立ちすぎているか／②沈みと落ち着きがあるか／③顔料の“塗り感”が強すぎないかです。

3. 結 果

AIの評価結果を①染料の綿、②顔料の綿、③染料の絹、④顔料の絹、⑤染料のナイロン、⑥顔料のナイロンの順に示す。尚、左側を染料、右側を顔料の結果とした。

①染料の綿 ■ 藍らしさの順（おすすめ順） ① C：最も正藍に近い印象 ② E：Cよりやや明るい、発色が安定 ③ A：グレーがかった藍で、自然で柔らかい ④ D：明るめで爽やか ⑤ B：青みが強く、やや化学染料的な印象	②顔料の綿 ■ 顔料染め綿における「藍らしい藍」の順 ① A：最も沈みと深みがある ② C：Aよりわずかに青が立つが、深さは十分 ③ B：やや青みが前に出る ④ E：明度がやや高く、軽い印象 ⑤ D：最も明るく、灰色寄り
③染料の絹 ■ 絹織物における「藍らしい藍」の順 ① C：最も正藍に近いバランス ② B：非常に深く美しいが、やや紫寄り ③ D：明るく、青がよく立つ ④ A：さらに明るく、爽やか ⑤ E：最も濃い、紫～黒に転びすぎ	④顔料の絹 ■ 顔料染め・絹における「藍らしい藍」の順 ① D：青み・沈み・明度のバランスが最良 ② C：Dよりやや濃く、落ち着いた藍 ③ E：やや灰みが強く、少し鈍い ④ B：紫寄りに転び始めている ⑤ A：最も濃い、紫～黒に強く転び

⑤染料のナイロン

■ ナイロンにおける「藍らしい藍」の順

- ① E：深みがありつつ、青がきれいに残っている
- ② A：青みと落ち着きのバランスが良い
- ③ B：発色が非常に鮮明
- ④ C：濃い、紫～黒方向に転び気味
- ⑤ D：明度が高く、青緑寄り

⑥顔料のナイロン

■ 顔料染め・ナイロンにおける「藍らしい藍」の順

- ① B：最も沈みと深みのバランスが良い
- ② A：Bよりやや濃く、少し紫寄り
- ③ C：青みが前に出ている
- ④ E：明度が高く、軽い
- ⑤ D：最も明るく、灰青寄り

4. 人間の感情効果とAIの評価の比較およびまとめ

藍染めの天然染色と顔料染色の違いは、綿、絹、ナイロンの試料を変えることによって、人間とAIとでは見え方がどのように異なるのかと共にAIの評価基準を模索することを試みた。

人間とAIが評価した結果（第3章）を表1にまとめた。人間とAIの評価は、綿の顔料染め以外はすべて異なっていた。染料の綿では、AIは色の出方、ムラ、発色の違いなどの順で評価した上で、藍らしい藍（深み・冴え・落ち着きのバランス）という観点で順番を付けた。人間の方では、濃さで評価しているのではないかと考察した。人間とAIは、評価する軸が異なっていると考えられる。一方、顔料の綿は、人間とAIの結果が一致した。AIは、染料と比較して顔料の評価視点が異なると説明している。染料（浸透型）とは違い、顔料（付着型）では評価軸が異なっていた。評価軸は、青みと沈みのバランス、表面のなじみ、黒・紫への転び方の有無、ムラの質を上げ、「落ち着き・沈み・青の奥行き」が出て

表1 人間の評価結果とAIの結果

人間（綿）				AI（綿）			
染料		顔料		染料		顔料	
①	B	①	A	①	C	①	A
	C		C	②	E	②	C
	E		B	③	A	③	B
	D		E	④	D	④	E
⑤	A	⑤	D	⑤	B	⑤	D

人間（絹）				AI（絹）			
染料		顔料		染料		顔料	
①	B	①	B	①	C	①	D
②	A		C	②	B	②	C
	C		E	③	D	③	E
④	D		D	④	A	④	B
⑤	E		A	⑤	E	⑤	A

人間（ナイロン）				AI（ナイロン）			
染料		顔料		染料		顔料	
①	B	①	A	①	E	①	B
	A		C	②	A	②	A
	E		B	③	B	③	C
④	C	②	E	④	C	④	E
⑤	D		D	⑤	D	⑤	D

いれば藍らしい、鮮やかすぎる青は藍らしさが下がる評価であった。人間の評価は、明度が関係していて、明度が高くなると藍らしく見えない評価であった。AIは鮮やかすぎると藍らしさが下がる評価と人間は、明るい藍は藍らしくないという見え方が、たまたま同じ評価軸になったと考えられる。

絹の評価は、染料、顔料とも人間とAIの評価が異なっていた。人間の評価は、綿と異なり藍色の濃さで評価していないのではないかと考えた。人間は、絹本来の光沢を加味した評価、あるいは藍らしい藍での評価など、個人差ができ評価軸が明確ではなかった。顔料の方は、有意差がなかったため、順位付けができなかった。AIの染料では、光沢による色の見え方、青みの冴え（藍が明るく立つか、沈むか）繊維表面での染着の均一性などの効き方の違いであった。評価軸は、綿と同じ深み（沈み）、青の冴え、絹らしい上品さ（紫、黒への転び過多を避ける）であった。顔料は、染料に比べ評価が繊細になると説明している。藍らしい藍の基準は、青みと沈みのバランス、紫・黒への転びの過多の有無、顔料が浮いて見えないかであった。人間の視覚的評価では、AIの説明する細かな評価まで難しいため一致が見られなかった。

ナイロンの染料と顔料は、人間とAIの評価は一致しなかった。染料の場合、AIはナイロンの評価軸が綿や絹とは少し変わると説明している。AIのナイロンは、青みの冴えと深みの両立、黒・紫への転び過多を避けているか、合成繊維的な派手さが出すぎていないかという軸であった。人間は、藍色の濃さで評価するのではなく、ナイロンの素材の趣が感じられる試料を評価していた。人間とAIは、濃さでなく青みの藍でナイロンの素材を加味した評価軸はたまたま同じと考えられる。人間の顔料評価は、濃い方が藍色に見え、薄い方が藍色に見えなかった。AIは、青が立ちすぎているか、沈みと落ち着きがあるか、顔料の塗り感が強すぎないかが評価軸であった。人間は、ナイロンの表面に顔料が塗布したため、綿の趣と同じ評価となったが、AIは、顔料の塗り感が強すぎない評価が一致しなかったと考えられる。

人間とAIの評価は、藍らしい藍を人間は5試料をバランス的に評価しているのに対し、AIの評価は、綿、絹、ナイロンの染めた条件のみで染料と顔料、素材の特性を総合的に鑑みて評価軸を決めていた。

人間は、藍らしい藍の評価を実際の試料を見て記憶、経験、直感などの総合評価から順位付けをしている。一方AIは、アップロードした試料写真の観察からだけでなく、試料A～Eの染めた条件を元に世界中の膨大なデータから確率的に最も適切と思われる言葉を選び出しているに過ぎなかった。具体的には、色相（青の質）、深み（沈み）、明度、紫・黒への転び、素材との調和、表面感（染料か顔料か）である。こ

これらの具体的な内容は、染色学の一般知識であり、過去の染色情報として使っているものである。AIは、一次情報として写真観察から判断し「何が起きたかを判断する」、二次情報として染色学の一般知識を説明や解釈に「なぜ起きたかを説明する」という観点で使用しているとAIは説明する。ここで注目したいのは、藍らしい藍の順位付けであり、藍の評価ではないということである。藍らしさは、教科書のような単なる色の濃さではなく、複数の要素である、色み、明るさ、素材感などの組み合わせた時点で藍らしさが生まれる。AIは、藍の説明文から導いているのである。AIは、問いかけに対して瞬時に文章を生成し、その内容は必ずしも常に正しいとは限らない。誤りを指摘すると、AIはそれに応じて別の説明を提示する。このやり取りは何度でも繰り返すことができる。ここで重要なのは、AI自身が「正しい」「正しくない」を判断しているわけではないという点である。また、AIの種類によって応答の傾向にも違いがあり、指摘に対する反応の仕方にも特徴がある。AIは、一人の被験者のつもりで観察しているにすぎない見方が一般的であろう。

＊）徳山孝子、古濱裕樹：「藍染における染料と顔料の違いによる心理効果」、論文集「葆光」(37)、2026年3月

羊毛繊維の酸性媒染染色におけるクロム後媒染機構の再定義

上 甲 恭 平

1. 羊毛クロム媒染機構を再考するための理論的背景と問題設定

羊毛におけるクロム媒染は、長年にわたり酸性染料の固着性向上をもたらす有効な手法として研究されてきた¹⁻³⁾。その機構については、クロムイオンが羊毛繊維中の官能基と錯形成することにより、染料分子が繊維内に強固に結合されるという理解が広く受け入れられてきた^{1,2)}。特に、Cr(VI) が染色過程で還元され、最終的にCr(III) として錯体を形成するという仕組みは、羊毛染色分野において半ば自明の前提として扱われてきた^{3,4)}。しかしながら、これら従来の議論の多くは、クロム錯体形成を平衡論的な現象として捉えることに主眼が置かれており、錯形成に至る反応経路や速度論的制約については必ずしも体系的に検討されていない^{2,5)}。その結果、染色挙動の記述は経験則に強く依存し、添加量の閾値や媒染温度依存性、さらには分光学的に観測される錯体構造の歪みといった現象は、単純な平衡モデルのみでは十分に説明できないことが指摘されている^{2,5-7)}。特に重要なのは、従来モデルが暗黙のうちに仮定してきた「Cr(III) が染色条件下で容易に配位子交換を起こし、羊毛繊維中の官能基と錯形成する」という前提である。この仮定は染色分野の理論的枠組みでは直感的である一方、無機錯体化学および反応速度論の観点から見ると、必ずしも成立するとは言い難い⁸⁾。すなわち、八面体型 Cr(III) は d^3 電子配置に由来する典型的な配位子置換不活性種であり、六配位アクア錯体においても水交換速度は極めて遅いことが知られており⁷⁻¹⁰⁾、通常の染色時間・温度条件下で配位水が高分子側鎖と置換される可能性には、速度論的な制約が存在する^{8,9)}。このような挙動は、媒染反応が単純な熱力学的平衡として記述される現象ではなく、時間依存的な反応過程として進行することを示唆している。

このような理論的対立関係は、羊毛媒染研究において必ずしも正面から扱われてこなかった。しかし、以下に述べる実験結果、すなわち「明確な添加量閾値の存在、高温条件下でのみ顕在化する媒染挙動、ならびに錯体構造の幾何学的歪みを示唆する分光学的変化」は、従来の平衡論的 Cr(III) 錯形成モデルのみでは一貫して説明することが困難である^{2,5,6)}。これらの事実は、クロム媒染を「最終的に形成される Cr(III)

錯体」から逆算して理解するのではなく、Cr(VI) から Cr(III) に至る還元過程そのものを反応の中心に据えて再検討する必要性を示している^{4, 12, 13)}。すなわち、媒染反応は静的な平衡到達の問題ではなく、還元に伴う電子構造変化と配位子置換活性の過渡的な発現を含む、動的かつ時間依存的なプロセスとして捉え直されるべきである。この視点に立てば、羊毛媒染は染色分野における特殊現象ではなく、高分子マトリックス内で進行する無機反応速度論的過程として位置づけられる^{9, 12)}。本稿ではこの観点に基づき、羊毛繊維内における Cr(VI) の段階的還元と配位子置換反応が反応場において過渡的に発現する反応速度論的特性が、錯体固定にどのように関与しているかを検討・考察する。特に、還元過程と配位子置換反応が時間的・空間的に連動する機構を想定することで、従来断片的に扱われてきた諸現象を、単一の反応機構として統一的に理解できる可能性を示す。

2. 研究概要

羊毛繊維の酸性媒染染色におけるクロム後媒染について3年にわたり研究を行ってきた。まず、平成28年度には、実生産レベル下での媒染過程に着目し、重クロム酸カリウム添加量が酸性媒染染料の媒染挙動におよぼす影響について検討を行った。その結果、同一媒染条件下で処理した媒染布のK/S-波長曲線を比較したところ、重クロム酸カリウムの添加量によって特性ピーク波長が異なることが見出された。さらに、これらの媒染染色布の洗濯堅牢性を評価したところ、添加量が少ない系での媒染布の洗濯堅牢性は、未媒染染料のそれとほぼ同等であり、錯塩形成が堅牢度向上に寄与しないことが示された。それに対して、添加量が増加し、一定量以上の添加量となった系では、媒染布は高い洗濯堅牢性を示した¹⁴⁾。

これらの結果は、実生産レベル下での媒染過程において、重クロム酸カリウム[Cr(VI)]が還元されることで生成するCr(III)イオンの錯塩形成が、染色染料濃度に対するクロム添加濃度比に依存していることを示すものであった。すなわち、添加量が少ない場合には、Cr(III)イオンは染料との配位結合を優先し、繊維との錯塩形成には至らないことを示している。したがって、重クロム酸カリウム添加量が少ない条件では、媒染過程で生成したCr(III)イオンが染料と1:1型の“染料-Cr(III)”錯塩を形成するにとどまるのに対し、添加量が増加し一定量以上の添加量となると、1:1型“染料-Cr(III)”錯塩のCr(III)が、繊維構成タンパク分子側鎖の官能基（カルボキシル基、水酸基、アミノ基など）と結合し、1:1型“染料-Cr(III)-繊維”錯塩^{①, ②}を形成するものと推察された（図1）。

重クロム酸カリウム添加比(対染色染料)

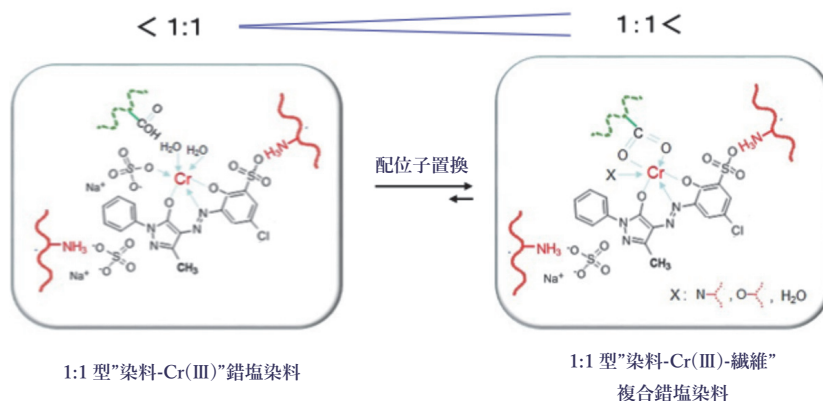


図1 実生産レベル下での媒染過程における媒染剤添加量と錯塩染料の錯塩構造との関係

次に、令和5年度には、高い洗濯堅牢性を発揮する1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩を形成に影響をおよぼす他の媒染条件について検討した。まず、1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩を形成するに必要な一定量（染色染料濃度：重クロム酸カリウム濃度＝1:1）以上の重クロム酸カリウム添加条件下で、媒染温度の影響について検討した。その結果、媒染温度が60℃以下では1:1型“染料-Cr(Ⅲ)”錯塩は形成されるものの、錯塩中のCr(Ⅲ)に配位している水分子が、染料染色域を構成するタンパク分子側鎖の官能基との配位子置換反応が起きず、“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩は形成されないことが明らかとなった。一方、染料の構造に依存するものの媒染温度が80℃以上となると1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩が形成されることが確認された。これらのことから、錯塩Cr(Ⅲ)に配位している水分子の配位子交換反応には、80℃以上の熱エネルギーが必要であることが明らかになった¹⁵⁾。

以上を整理すると、クロム後媒染による1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩形成は以下の3段階の反応過程から成ると考えられる：（第一ステップ）繊維に収着した HCrO_4^- がCr(Ⅲ)イオンへ還元され、（第二ステップ）生成したCr(Ⅲ)イオンが染料と錯塩を形成し、さらに媒染温度が80℃以上の条件下では、（第3ステップ）錯塩染料のCr(Ⅲ)に配位している低分子（主に水分子）と、染色領域を構成するタンパク分子側鎖（カルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルフィドリル基）との間で配位子置換反応が起こることで、“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩が形成される。

今述べたように、媒染剤に重クロム酸塩を用いる限り、錯塩形成にはクロム酸Cr(VI)イオンからCr(Ⅲ)イオンへ還元反応が不可欠である。そこで、この第一ス

トップの還元過程が1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩形成に及ぼす影響を明らかにするため、還元過程を伴わない三価クロム塩である硝酸クロム [Cr(Ⅲ)] を用い、100℃ 処理条件下での媒染挙動の検討を行った。結果は、染料と Cr(Ⅲ) イオンは容易に錯塩形成するものの、硝酸クロム [Cr(Ⅲ)] では Cr 原子に配位した水分子とタンパク分子側鎖の官能基との配位子置換反応は起こらないことを示すものであった。この結果は、“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩形成には、一定量以上の重クロム酸カリウムを添加し、かつ 80℃ 以上の媒染温度で Cr(VI) が還元される過程そのものが重要であり、単に Cr(Ⅲ) が存在するだけでは不十分であることを示している。すなわち、1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩の形成のためには、繊維に収着した Cr(VI) イオンが Cr(Ⅲ) イオンへと還元される際の化学反応が、染着領域周辺の微視的環境に何らかの変化をもたらし、その環境変化が染料-Cr(Ⅲ) 錯塩のクロム原子に配位している水分子の配位子置換反応に深く関与している可能性を示唆するものである¹⁵⁾。

そこで令和6年度には、繊維に収着した Cr(VI) イオンが Cr(Ⅲ) イオンへと還元される際の化学反応が、染着領域タンパク分子側鎖周辺の微環境に及ぼす影響について検討した。特に、酸化還元反応への関与が指摘されているシスチン (CySSCy) とシステイン (CySH) の役割に着目した。重クロム酸塩の還元には CySH が関与するとされているが、羊毛繊維内では CySSCy と CySH の間に平衡関係が成立しており、CySH は一定量が常に存在している。そこで、CySH の -SH 基と特異的に反応する修飾剤により -SH 基を封鎖した羊毛布および CySSCy を還元剤処理することで過剰 -SH 基含有羊毛布を作製し、これまでと同一条件下でクロム媒染を行った媒染処理布の K/S-波長曲線より錯塩形成を検証した。その結果、いずれの試料においても CySH の含有量や -SH 基封鎖処理の影響は認められず、Cr 媒染処理羊毛布の K/S-波長曲線は未処理羊毛布のそれとほぼ一致していた¹⁶⁾。

これらの結果から、“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩形成において、CySH 基の -SH 基そのものは直接的には関与していないと考えられた。この知見は、CySSCy と CySH を含有しない絹布に対する Cr 媒染処理における錯塩形成挙動からも支持された¹⁶⁾。したがって、羊毛繊維内での Cr(VI) から Cr(Ⅲ) への還元反応は、還元側鎖として CySH が必須であるとは限らず、他の要因により Cr(Ⅲ) への還元が進行していることが確認された。以上の結果は、羊毛繊維のクロム媒染過程における Cr(VI) から Cr(Ⅲ) への還元反応が、従来広く受け入れられてきた「羊毛と接触する溶液の pH 上昇により、沸騰下でジスルフィド (-SS-) 結合の加水分解が進行し、硫化水素 (H₂S) が遊離して繊維に還元性 -SH 基が形される」という機構⁹⁾が、必ずしも反応経

路として関与するものではないことを示している。

3. 羊毛クロム媒染機構に関する従来モデルの整理と再評価

これまで報告してきたように、羊毛繊維に対するクロム後媒染の機構については、1950年代に提案された機構説を基礎として議論されてきた。その説は、『重クロム酸カリウムは沸騰水溶液中でイオン化し、 K^+ および水素クロム酸 ($HCrO_4^-$) イオンを生成し、 $HCrO_4^-$ イオンが羊毛に対して顕著な親和性を示すため、溶液中から羊毛繊維内へ速やかに吸収される⁶⁾。その結果、繊維と接触している溶液の pH が上昇し、沸騰条件下で -SS- 結合の加水分解が進行して硫化水素 (H_2S) が遊離し、繊維中に還元性側鎖 (-SH 基) が形成される。この還元力により、繊維内および浴中のクロム原子が Cr(VI) から Cr(III) へと速やかに還元され、生成した Cr(III) が染料および繊維と配位結合を形成する』と言うものであり、広く受け入れられてきた¹⁷⁾。

しかしながら、その後の研究において、この古典的機構に含まれる複数の反応段階、とりわけ媒染条件下での顕著な -SS- 結合の加水分解や硫化水素の発生に関しては、必ずしも十分な実験的裏付けが得られていないことが指摘されている¹⁸⁾。また、現在では、重クロム酸カリウムは水溶液中で $HCrO_4^-$ および $Cr_2O_7^{2-}$ といった複数種の Cr(VI) イオンとして存在し、これらが酸性条件下で羊毛繊維に吸着・拡散する過程が媒染挙動を支配する主要因であると理解されている^{9, 13)}。さらに、繊維内での Cr(VI) から Cr(III) への還元機構についても、「還元性側鎖 (-SH 基) の生成を前提とした還元ではなく、羊毛中のシステイン残基、ペプチド鎖末端、あるいは非特異的な有機官能基との相互作用を通じて段階的に進行すると捉えられている⁷⁾。そして、この過程で生成した Cr(III) は繊維内部に保持され、染料分子および羊毛中の配位可能部位と安定な錯体を形成することで媒染効果を発現すると説明されている。今日では、こうした段階的還元と Cr(III) 保持を基盤とするモデルが、羊毛に対するクロム後媒染機構を説明する上でより妥当な枠組みとして位置づけられている^{6) ⑧}。

本稿では、これらの現代的理解を踏まえつつ、従來說において想定されてきた各反応および現象について既存の実験結果および反応化学的知見に基づいて検証を行うとともに、著者らの研究で得られた結果に基づいた新たなクロム後媒染機構の提案を試みる。ただし、媒染過程において生じている反応には未解明な点も多く、本稿で提示する機構がクロム後媒染機構の全体像を完全に説明し得るかについては、今後のさらなる研究を待つ必要がある。

3.1 重クロム酸カリウムの溶解状態と羊毛繊維への収着挙動

重クロム酸カリウムは水に溶解すると、次式に示すように解離および加水分解を受け、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) を生成する。



さらに、水溶液中ではクロム酸イオンは次式に示すようにプロトン化され、より反応性の高い水素クロム酸イオン (HCrO_4^-) と平衡関係にあることが知られている^{19) ④}。



このように、重クロム酸カリウムは水溶液中で CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ などの複数の Cr(VI) 種として存在し、それらの存在比は溶液の pH に依存して変化する。羊毛繊維をこれらの溶液に浸漬すると、Cr(VI) 種は染料とは錯形成しない 6 価の状態のまま、酸性条件下では、羊毛繊維中へ吸着および拡散によって取り込まれるものと考えられる。その際、溶液中の複数の Cr(VI) 種が羊毛繊維中へ取り込まれることにより、Cr(VI) 種間の酸塩基平衡が維持される過程で水素イオンが消費されるため、羊毛繊維と接触している溶液の pH が上昇する^{20) ⑤}。

以上のことから、上述した「重クロム酸カリウムは沸騰水溶液中でイオン化し、 K^+ および水素クロム酸 (HCrO_4^-) イオンを生成し、 HCrO_4^- イオンが羊毛繊維に対して顕著な親和性を示して羊毛繊維内へ急速に吸収される。その結果、繊維と接触している溶液の pH が上昇する」という古典的な記述は、溶液中の Cr(VI) 種の平衡移動という観点から見れば妥当であり、機構全体として必ずしも誤りとはいえない。

3.2 煮沸（加熱）染色条件下において還元側鎖（-SH 基）は形成しているのか

羊毛繊維を 100℃ 近くで煮沸する加熱染色条件下では、染色浴から硫化水素 (H_2S) 特有の臭気が認められることが古くから知られている。この硫化水素の発生は、高温水溶液中において羊毛繊維中の -SS- 結合が化学的反応性を示し、加水分解あるいはそれに類する反応を受けることに起因すると考えられている^{17, 21, 22)}。羊毛ケラチン中の -SS- 結合は、高温・湿潤条件下で切断や再配列を起こし得ることが、古典的研究およびその後の総説により示されている^{17, 21, 23)}。

その反応は模式的に以下のように表される。

加水分解反応：



すなわち、加水分解により還元性側鎖である CySH およびシステインパースルフィド (CySSH) が生成する一方で、酸化生成物としてシステインスルフェン酸 (CySOH) やセリン (CyOH) が生成する。このような硫黄官能基の変換は、羊毛ケラチンの湿熱処理における典型的な反応挙動として整理されている^{17, 24)}。この条件下では、生成した還元側鎖の一方が求電子剤として、他方が水素解離を伴う求核剤として作用することにより、近接した還元側鎖間で以下のような反応が進行する。

再架橋反応：



この反応は、加水分解によって一時的に生成した還元側鎖同士の反応に起因するものであり、発生した H₂S 量の 2 倍に相当する還元側鎖が同時に消費されていることになる。このような再架橋と硫化水素発生を伴う反応機構は、羊毛の湿熱加工や染色工程における硫黄化学として詳細に議論されている^{24, 25)}。しかしながら、生成した還元側鎖は安定に存在するものではなく、速やかに再架橋反応や二次的反応を受けることが知られている^{17, 23, 26)}。

さらに、従来の説明では、「この還元力により繊維内および浴中のクロム原子が Cr(VI) から Cr(III) へと急速に還元される」とされてきた。しかし、上述の反応挙動を考慮すると、羊毛繊維内部に実質的に存在し得る還元側鎖量は極めて限られていると推察される^{26, 27)}。また、Cr(VI) の還元反応は反応種の存在量のみならず、それらの反応速度および繊維内部での拡散挙動にも依存すると考えられる。このため、生成した還元側鎖が Cr(VI) イオンの還元反応に寄与する割合は必ずしも大きくない可能性がある。この推察は、還元側鎖を化学的処理によって封鎖した羊毛試料においてもクロム媒染挙動に顕著な変化が認められないとした報告¹⁶⁾とも整合する。

以上のことから、煮沸（加熱）染色条件下においては、-SS- 結合の加水分解により還元側鎖が一時的に生成し得るものの、それらは速やかに再架橋反応や二次反応を受けて消失すると考えられる。さらに、Cr(VI) の還元反応は反応種の存在量のみならず、それらの反応速度および繊維内部での拡散挙動にも強く依存すると考えられる。

そのため、Cr(VI) の還元や錯体形成に対して還元側鎖が支配的な役割を果たしているとは言い難い^{23, 29)}。これらの結果は、先に指摘した「媒染条件下で想定されている一連の反応について十分な実験的裏付けが得られていない」という問題提起を、具体的な反応挙動の検討を通じて支持するものである。

ここまでの議論より、酸性媒染染色において煮沸条件下で羊毛繊維中に生成する還元性側鎖(-SH 基)が、Cr(VI) を Cr(III) へと還元する主要因であるとする従来の説明を直ちに否定するものではない。しかしながら、少なくとも煮沸染色条件下においては、当該還元経路が支配的であるとするには実験的根拠は十分とは言い難い。

4. 再考される煮沸染色条件下における Cr(VI) 還元機構と錯形成機構

すでに述べたように、酸性媒染染色において煮沸条件下で羊毛繊維中に生成する還元性側鎖(-SH 基)が、Cr(VI) を Cr(III) へと還元する主要因であるとする説明は、長年にわたり半ば自明の前提として受け入れられてきた^{7, 28)}。しかしながら、本稿で明らかにした反応挙動を考慮すると、この仮定は再検討を要するものと考えられる。著者らの研究および既報の知見が示すように、煮沸(加熱)染色条件下において、羊毛ケラチン中の-SS-結合は一時的に加水分解を受け、CySH あるいは関連する還元性硫黄官能基が生成し得る^{18, 21)}。しかし、これらの還元側鎖は安定に蓄積するのではなく、近接した官能基間で速やかに再架橋反応を起こし、硫化水素の発生を伴って消失する^{18, 25)}。この反応挙動は、硫化水素の発生が還元側鎖の生成そのものではなく、むしろその消費過程を反映していることを意味している^{18, 25)}。したがって、煮沸条件下で観測される硫化水素の発生をもって、「繊維内に高濃度の還元性側鎖が存在する」と解釈することは、反応量論的観点から必ずしも十分に支持されるとは言い難い。むしろ、硫化水素の生成は、還元側鎖が短寿命であり、自己反応的に消費されることを示す指標と解釈する方が合理的である^{18, 26)}。この点は、Cr(VI) の還元機構を考察する上で重要な意味を持つ。

以上の知見は、「羊毛繊維由来の還元力がクロム(VI) を還元する」という従来の説明を直ちに否定するものではない。しかしながら、少なくとも煮沸染色条件下においては、この還元経路が支配的であるとする根拠は乏しく、Cr(VI) から Cr(III) への変換は、浴中の他の還元過程、あるいは配位環境の変化を伴う段階的反応によって進行している可能性を考慮すべきである^{7, 29)}。すなわち、クロム媒染における反応機構を「繊維内還元基による単純な酸化還元反応」として捉える従来の静的・固定反応場の枠組みから、「繊維を動的・時間依存反応場[●]として捉え過渡的に生成する化学種

の動的平衡」に基づく反応として再考する必要性を示している^{7, 19)}。

4.1 Cr(VI) 還元機構の再考

重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) を水に溶解すると、 CrO_4^{2-} および HCrO_4^- が平衡状態を保ちながら存在する¹⁹⁾。これらの Cr(VI) イオンは高い求電子性を有している。したがって、羊毛繊維中の収着サイト周辺に存在する電子供給体として機能し得る構成成分（タンパク質、脂質、金属イオンなど）から電子を受け取ることで、クロムの酸化数が段階的に低下していくものと考えられる⁷⁾。この電子移動は単一段階で進行するものではなく、複数の中間状態を経る逐次的な反応過程であると推察される¹²⁾。その過程において、電子供給体から引き抜かれた電子および水素イオンがクロム酸イオンの酸素原子と反応し、Cr-O 結合の切断を伴いながら反応が進行し、最終的に熱力学的に安定な酸化状態である Cr(III) イオンと水が生成すると考えられる。

羊毛繊維は生体由来の多細胞繊維であり、タンパク質や脂質を主成分とする細胞が集積し、それらは細胞膜複合体（cell membrane complex : CMC）によって接着されている³⁰⁾。CMC は水や低分子物質の主要な移動経路として機能する構造体であり、クロム酸イオンが繊維内部へ拡散・浸透する際の主要な反応場であると考えられる^{18, 30)}。したがって、Cr(VI) イオンに対する電子供給体として機能する成分は、CMC を構成する β 層および δ 層の構成成分に由来すると考えるのが妥当である。 β 層は脂質を主成分とする細胞膜であり、 δ 層は非ケラチンタンパク質から構成されている。一般に生体成分の中で最も酸化攻撃を受けやすいのは脂質であることが知られている。このことから、CMC においても、 β 層を構成する脂質成分、とくに不飽和脂肪酸であるパルミトレイン酸およびオレイン酸は、Cr(VI) イオンによる初期酸化

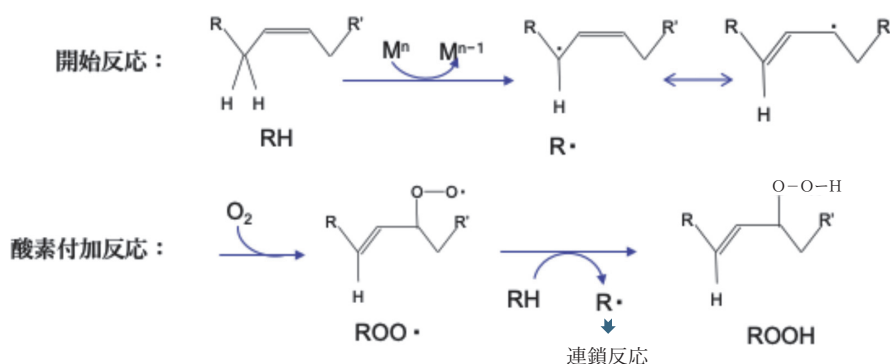


図2 脂質構成不飽和脂肪酸の脂質過酸化過程

反応を受けやすい部位であると考えられる⁶⁾。金属イオンによる脂質酸化の一般的機構を参考に、その模式図を図2に示す³¹⁾。

すなわち、金属イオン (M^{n+}) は不飽和脂肪酸を含む脂質 (RH) から電子および水素を引き抜くことでアルキルラジカル ($R\cdot$) を生成する (開始反応)。この過程で金属イオン自身は一段階低い酸化状態 (M^{n-1+}) へと還元される。生成した $R\cdot$ は三重項酸素 (3O_2) と反応して反応性の高いペルオキシラジカル ($ROO\cdot$) を形成し、これが再び RH から水素を引き抜くことで連鎖反応が進行する。同時に、 $ROO\cdot$ は準安定な過酸化脂質 ($ROOH$) へと変換される。このような脂質過酸化反応は脂質系にとどまらず、近傍に存在するタンパク質分子へと波及し、アミノ酸残基の酸化や、場合によっては主鎖ペプチド結合の酸化を引き起こすことが知られている^{31, 32)}。その結果、タンパク質分解を含む構造的・化学的損傷が誘発される可能性がある。また、これらの反応は金属イオンに限らず、強い酸化剤の存在下においても同様に進行する。

タンパク質側鎖の酸化の代表例として、これまでに取り上げているシステイン残基の酸化が挙げられる。CySH は酸化を受けやすく、図3に示すように、酸化数の高い金属イオンによって硫黄原子から電子および水素が引き抜かれ、その部位への水酸基の付加を伴いながら、システインスルフェン酸 (CySOH)、システインスルフィン酸 (CySO₂H)、さらにシステインスルホン酸 (CySO₃H、システイン酸) へと段階的に酸化される³²⁾。生成した CySOH は、CySH と反応して -SS- 結合を形成し、タンパク質分子内あるいは分子間架橋を生じさせることが知られている。また、グルタチオンなどの低分子チオール化合物との反応による S-チオール化を形成し、タンパク質の構造および機能に影響を及ぼす可能性も指摘されている。

一方で、媒染条件下においてこれらの反応がどの程度支配的に進行しているのかに

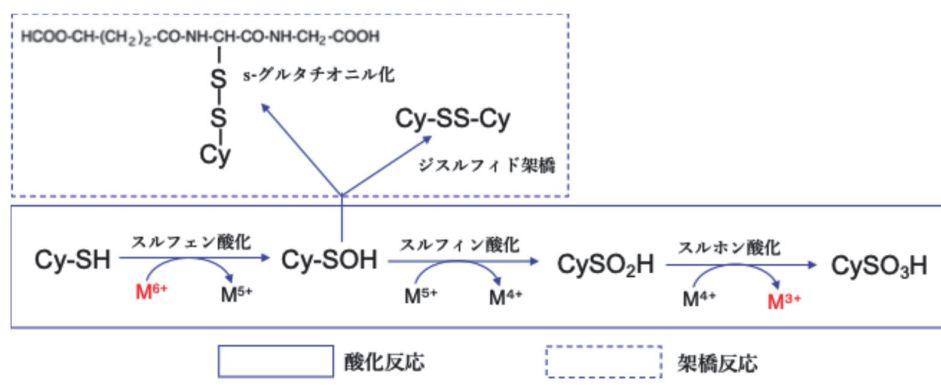


図3 システイン (CySH) の酸化および架橋反応スキーム

については、依然として検討の余地が残されている。特に、CySH 残基は Cr(VI) 還元
に寄与し得る電子供給体の一つではあるが、前項で述べたように、-SS- 結合の加水分
解や硫化水素生成を伴う反応経路については、少なくとも煮沸染色条件下において、
当該経路が Cr(VI) 還元を支配的に担っていると断定するには慎重な再評価が必要で
ある。羊毛ケラチン中では、CySH 残基のみならず、トリプトファンやチロシンと
いった芳香族アミノ酸残基も酸化を受けやすく、それぞれが不可逆的な酸化修飾を受
けることが知られている^{32, 33)}。特に、アミノ酸残基のカルボニル化は酸化タンパク質
の代表的指標であり、リシン残基の酸化によるアリシン生成、アルギニンおよびプロ
リン残基の酸化による γ -グルタミルセミアルデヒド生成が広く報告されている^{32, 34)}。

このようなタンパク質側鎖の多様な酸化反応を理解するうえで、Cr(VI) を「還元
される金属種」としてではなく、「強力な酸化剤」として位置づけることが本質的に
重要である。Cr(VI) は水溶液中では CrO_4^{2-} や HCrO_4^- として存在し、空の d 軌道を
有する受電子体として振る舞う¹⁹⁾。すなわち、Cr(VI) はタンパク質側鎖が有する π
電子系あるいは非共有電子対から電子を受け取ることで還元され、その過程で
Cr(V)、Cr(IV) といった中間酸化状態を逐次的に形成することが知られてい
る^{12, 19, 29)}。この反応様式は、活性酸素種 (ROS) によるタンパク質酸化と本質的に同
型であり、「酸化剤としての Cr(VI)」という観点から統一的に理解することが可能で
ある³¹⁾。

具体的には、チロシン残基ではフェノール性水酸基に局在する π 電子系から
Cr(VI) の空軌道へと 1 電子が移動する。この電子移動に伴い、O-H 結合は開裂方向
に分極し、プロトンが遊離すると同時にフェノキシラジカルが生成する。生成したラ
ジカルは芳香環内で共鳴安定化されるものの、分子状酸素や近接残基との反応を通じ
て、最終的には不可逆的な酸化生成物へと移行する^{31, 33)}。ここで重要なのは、電子の
流れが「チロシン側鎖 $\rightarrow$ Cr(VI)」の一方向であり、側鎖自体は反応後に元の還元状
態へ戻らない点である。

同様に、トリプトファン残基においては、インドール環の π 電子系から Cr(VI) へ
と 1 電子が供与されることで、Cr(V) が生成すると同時にインドールラジカルが形
成される。このラジカルは構造的に不安定であり、速やかに酸化開裂を受けて N-
フォルミルキヌレインなどの安定な酸化生成物へと変換される^{31, 33)}。この過程におい
ても、電子の移動は一方的であり、トリプトファン残基は還元剤として再利用され
ることなく恒久的な化学修飾を受ける。

一方、CySH 残基では、上で述べたように、チオール硫黄が有する非共有電子対か

ら Cr(VI) へと 1 電子が移動し、チオイルラジカルが生成する。この際、S-H 結合は電子欠損状態となり、プロトンの解離を伴ってラジカル化が進行する。生成した S ラジカルは極めて反応性が高く、スルフェン酸 ($-\text{SOH}$)、スルフィン酸 ($-\text{SO}_2\text{H}$)、さらにはスルホン酸 ($-\text{SO}_3\text{H}$) へと段階的に酸化される^{31, 35)}。したがって、Cr(VI) 還元に関与する CySH 残基は、安定な「還元側鎖」として機能するのではなく、むしろ犠牲的に消費される酸化標的として位置づけるのが適切である。

メチオニン残基においては硫黄原子への電子移動を起点としてスルホキシドが形成され、またリシン、アルギニン、プロリン残基では側鎖骨格へのラジカル生成を経てカルボニル化が進行する^{31, 34)}。これらの反応はいずれも、タンパク質側鎖から Cr(VI) への 1 電子移動を初発段階とし、その後に側鎖自身の不可逆的構造変化を伴う点で共通している。

以上のように、煮沸染色条件下における Cr(VI) の還元は、羊毛繊維内に存在する特定の還元性官能基によって一挙に進行する反応ではなく、繊維内に分布する脂質成分やタンパク質側鎖など、複数の電子供給体を巻き込みながら進行する逐次的な 1 電子移動反応の集合体として理解する必要がある^{29, 32)}。この視点に立てば、「還元側鎖の生成がクロム媒染を直接的に駆動する」とする従来の説明は、必ずしも十分な実験的裏付けを有するものとは言い難い。一方で、この還元過程を経て生成する Cr(III) が、羊毛繊維内のどの反応場において、どのような配位環境を経て固定化・錯体化に至るのかについては、空間的拘束や反応の時間順序を含め、既存の機構説では十分に説明されているとは言えない。むしろ、Cr(VI) から Cr(III) への変換は、染色浴中および繊維内部という異なる反応場において、反応速度や反応経路の差異を伴いながら進行する非平衡的かつ段階的な過程として捉える必要がある可能性が示唆される。

4.2 生成 Cr(III) を出発点とする錯形成機構の実験的限界

すでに述べたように、羊毛のクロム媒染においては、重クロム酸カリウムの還元により生成した Cr(III) が、染料分子および羊毛繊維中の官能基と配位結合を形成し、安定な錯体として固定化されると理解されてきた^{4, 36)}。本項では、このような「生成した Cr(III) を錯形成の出発点とする機構」が、著者らの研究で得られた実験結果をどの程度説明し得るのかについて検討する。

媒染剤添加量が染着染料量に対して低い条件では、媒染温度を 100℃ まで上昇させた場合においても、形成される錯体は 1:1 型の“染料-Cr(III)”錯塩に限定され、羊毛タンパク質を構成するアミノ酸残基が関与した錯体形成は認められなかった。ま

た、媒染剤が過剰に存在する条件下であっても、媒染温度が 40℃ と低温である場合には錯形成はほとんど進行せず、60℃ では 1 : 1 型 “染料-Cr(Ⅲ)” 錯塩の生成が確認されるものの、繊維成分を含む錯体の形成には至らなかった。媒染温度を 80℃ 以上に上昇させることで、染料の種類に依存しつつ、錯体の一部が 1 : 1 型 “染料-Cr(Ⅲ)-繊維” 錯塩へと移行し、100℃ では使用したすべての染料において同型の錯体形成が確認された。

一方、Cr(Ⅲ) 塩として硝酸クロムを用いた媒染実験では、媒染温度を 100℃ まで上昇させた条件下においても、1 : 1 型 “染料-Cr(Ⅲ)-繊維” 錯塩の形成は認められなかった¹⁶⁾。これらの実験結果は、羊毛繊維内で生成した Cr(Ⅲ) の錯体形成の進行が、いかなる条件下においても一義的に繊維側鎖と錯形成するわけではないことを明確に示している。すなわち、媒染剤添加量、媒染温度ならびに使用するクロム種の違いによって錯体形成の成否が大きく左右されるという事実は、Cr(VI) が Cr(Ⅲ) へと還元された後に、その Cr(Ⅲ) が繊維中で拡散・配位して錯体を形成するとする平衡論的なモデルでは、本研究で観測された錯形成挙動を一貫して説明することが困難である¹⁶⁾。特に、硝酸クロムを用いた高温媒染条件においても繊維固定型錯体が形成されなかったこと、ならびに媒染剤が過剰に存在しても低温条件では錯体形成が進行しなかった事実は、生成した Cr(Ⅲ) そのものの存在が錯体形成の十分条件ではないことを示唆している。

4.3 染料分子はいつ・どこで反応系に組み込まれるのか

上記の実験結果を踏まえると、染料分子の関与は、Cr(VI) の還元反応が完結した後に生成した安定な Cr(Ⅲ) 種が繊維中へ拡散し、その後に錯形成を行うという単純な段階モデルでは説明できない可能性を示している^{4,7)}。むしろ、染料分子は Cr(VI) 還元の初期段階ではなく、クロムが Cr(V) から Cr(Ⅲ) へと遷移する過程における配位環境の再編成段階において反応系へ組み込まれる可能性が高いと考えられる。すなわち、Cr(VI) の逐次的 1 電子還元に伴って Cr(V) および Cr(IV) といった中間酸化状態が形成される過程では、タンパク質側鎖の酸化やラジカル生成が生じる可能性があり繊維内部には一時的に配位可能な官能基配置、いわば不安定な配位座席が創出される。このような反応場は、羊毛繊維中に存在する染料分子にとっても配位的に接近可能な空間となり得る^{29,37)}。

特に、アゾ染料やアントラキノン系染料に含まれるスルホン酸基、カルボニル基、ヒドロキシ基といった官能基は、Cr(Ⅲ) に対しては一般に弱配位子として作用する

ことが知られている³⁸⁾。Cr(V)あるいはCr(IV)といった不安定な中間酸化状態において、これら染料官能基が過渡的に金属の配位圏へ関与することで、染料－金属－繊維の三者が関与する過渡的な配位構造が形成される可能性が考えられる。

その後、Cr(III)への還元が進行する過程で、この配位構造が固定化されることにより、染料分子は単なる静電的吸着体としてではなく、錯体構造の一部として羊毛繊維内に取り込まれると解釈することができる³⁹⁾。このように考えれば、染料は「還元後に捕捉される存在」ではなく、クロムの還元および配位再編が進行している過程そのものに関与する反応構成要素として位置づけることができる。

以上のことから、羊毛繊維内におけるクロム錯体の固定化は、単に「Cr(III)が生成した後に進行する反応」として捉えるよりも、Cr(VI)からCr(III)へと至る還元過程そのもの、あるいはその過程に伴って変化する局所的な化学環境と密接に連動した現象として理解される可能性が示唆される。このような還元過程と錯体形成が相互に関連する反応機構については、クロム媒染染料の研究史の中でも繰り返し議論されており、染料分子が金属イオンの配位環境の変化と同時に系へ組み込まれる可能性が指摘されている³⁹⁾。しかしながら、このCr(VI)還元過程に付随して生じる化学的変化の実体については、現時点では直接的な分析・同定には至っておらず、錯体形成機構を定量的あるいは分子論的に厳密に議論するには依然として限界が残されている^{7, 36)}。そこで次項では、羊毛研究において長年の懸案とされてきた「クロムの還元・錯体形成機構」に対し、錯体化学および反応速度論の視点を導入し、著者らの研究で得られた実験事実に基づいて、Cr(VI)の段階的還元過程に伴う化学環境の変化と連動して進行するクロム錯体固定機構の仮説的枠組みを提示し、その妥当性について検討する。

5. 羊毛繊維内における Cr(VI) の段階的還元と反応速度論的に 連動したクロム錯体固定機構

5.1 従来機構の再検討と本研究の立脚点

羊毛のクロム媒染機構は、長らく「Cr(VI)が還元されて生成したCr(III)が、染料分子および繊維成分と配位結合を形成する」という平衡論的錯形成モデルに基づいて説明されてきた^{8, 9, 12)}。このような考え方は、クロム媒染における錯体形成反応を、既存の金属錯体化学および配位子置換反応の枠組みに基づいて理解する立場に立つものである^{8, 12)}。一方、羊毛のクロム媒染過程における反応速度論的挙動については、染料の吸着挙動およびクロムイオンの反応速度が錯体形成に重要な影響を及ぼすこと

が指摘されており、クロム媒染反応が単純な平衡反応としてではなく、反応速度論的過程として理解されるべきであることも報告されている⁷⁾。

しかしながら、著者らの研究で観測された媒染温度、媒染剤添加量、およびクロム供給形態に対する錯体形成挙動は、この従来モデルでは一貫して説明することができない。特に、Cr(Ⅲ) が十分に存在する条件下であっても錯体形成が進行しない場合があること、ならびに硝酸クロムを媒染剤として用いた場合には、高温条件下においても繊維錯体が形成されないという事実は、錯体固定化が単純な Cr(Ⅲ) の配位反応ではないことを示している。これらの実験事実は、羊毛繊維内におけるクロム錯体形成が、Cr(Ⅲ) という最終生成種の存在そのものではなく、Cr(VI) から Cr(Ⅲ) へと至る還元反応の進行過程と反応速度論的に連動した化学的変化に支配されている可能性を強く示している^{8, 7, 12)}。

そこで本項では、羊毛繊維内における Cr(VI) の段階的還元挙動に着目し、その進行と同時に生じる配位環境の変化、反応場の局在化、および反応速度論的制約を考慮した新たな反応場連動型クロム錯体固定機構を仮説的枠組みとして提示し、著者らの研究で得られた実験事実との整合性について述べる。

5.2 Cr(VI) 還元の段階性 — 電子供給体と反応場 —

4.1 項で述べたように、羊毛繊維内における Cr(VI) の還元反応は、単一の電子供給体によって一挙に Cr(Ⅲ) へと変換される過程ではなく、複数の電子供給体が関与する段階的反応として進行している可能性が高い。羊毛繊維は、脂質成分、低分子可溶成分、および高分子タンパク質から構成される複合体であり、これらはそれぞれ異なる酸化還元特性と空間分布を有している^{40, 41)}。さらに、羊毛繊維内部には CMC と呼ばれる脂質-タンパク質複合層が存在し、繊維内拡散および溶質移動における主要な経路として機能することが知られている⁴²⁾。

著者らの研究において見られた錯体形成挙動を踏まえると、重クロム酸由来の Cr(VI) イオン種は、水和クロム酸イオンとして、繊維内部へ拡散し、CMC を含む親水性経路を通じて染料吸着部位近傍へ到達すると考えられる。このような多価イオンの水和構造および溶媒和挙動は、溶液中のイオン-水相互作用および水構造の変化に強く依存することが知られている⁴³⁾。この過程において、脂質成分やタンパク質側鎖官能基が初期の電子供給体として機能し、Cr(VI) は Cr(V) や Cr(Ⅳ) といった高原子価中間体を經由しながら段階的に還元される可能性がある。Cr(VI) の還元反応においてこのような高原子価クロム中間体が生成することは、溶液系および生体関

連系においても広く報告されている^{44, 45)}。

重要なのは、この還元過程が単なる原子価変換にとどまらず、クロム周囲の配位環境を動的に変化させながら進行する反応であるという点である^{8, 12)}。すなわち、Cr(VI) が水和クロム酸イオンとして存在する状態から、還元の進行に伴い配位圏の一部が不安定化し、配位子の一部が水分子以外の官能基へと置換されることで、局所的に歪んだ、あるいは反応性の高い配位状態が一時的に形成される^{8, 41)}。このような配位環境の変化を伴う還元過程では、生成するクロム種は溶液中で十分に平衡化した安定な水和 Cr イオンとは異なり、周囲の配位子環境の影響を強く受けた反応性の高い中間的配位状態として存在する可能性がある^{12, 41)}。さらに、この反応が均一な溶液中ではなく、分子運動が制限された羊毛繊維（高分子マトリックス）内部で進行する点も重要である。繊維内部で生成したクロム種は拡散によって溶液相へ戻る前に、近傍に存在する染料分子あるいはタンパク質側鎖官能基と相互作用する機会を持つと考えられる。したがって、Cr(VI) の還元反応は単なる溶液内酸化還元反応ではなく、繊維内部に存在する不均一な化学環境と強く結びついた場依存的反応として、還元反応の進行と配位環境の再編成が同時に進行する動的過程として理解する必要があると考えられる^{7, 42)}。

5.3 添加量閾値と局所的脱溶媒和効果

著者らの研究において観測された「媒染剤添加量に明確な閾値が存在する」という実験事実は、クロム錯体の固定化過程が単純な化学量論的反応として進行しているのではなく、反応場における集合的な物理化学過程の影響を受けている可能性を示唆している。クロム添加量がある臨界濃度を超えると、溶液中のクロム種の存在密度が増加することにより、それぞれの金属イオン周囲の水和構造に相互作用が生じ、局所的な水和構造の再編成が起こる可能性がある。このような水和構造の変化は、電荷密度の高い金属イオンにおいて一般的に報告されている現象であり^{43, 46)}、結果として金属イオン配位圏における水分子の交換が促進され、部分的な脱溶媒和状態が形成されやすくなると考えられる。このような条件下では、還元過程において一時的に生成する高配位活性のクロム種に対して、繊維側の官能基が水分子と競合的に配位することが可能となり、配位子置換反応が進行しやすくなると考えられる^{8, 12)}。このような反応場の変化を仮定すると、著者らの研究で実験的に観測された錯体形成の急激な立ち上がり挙動、すなわち媒染剤添加量に対する閾値的な挙動を合理的に説明することができる。この観点から見ると、著者らの研究で観測された媒染挙動は、クロム種の濃度

増加に伴う反応場の性質の連続的変化ではなく、配位子置換反応が可能となる環境が一定条件で出現する協同的転移的挙動として理解することもできる。

5.4 温度依存性と羊毛高分子鎖の運動性

著者らの研究において、錯体固定が 80℃ 以上の高温条件下で顕著に進行したという実験結果は、この過程が単なる化学量論的反応としてではなく、繊維内部の高分子鎖の物理的運動性に強く依存している可能性を示している。一般に、高分子固体中での反応は、反応基の存在量だけでなく、それらが空間的に接近可能となる分子運動性によっても大きく制約されることが知られている⁴⁷⁾。著者らの研究で想定している媒染機構では、還元過程において過渡的に生成する高配位活性クロム種が、繊維側鎖の官能基と配位子置換反応を起こすことによって錯体固定が成立する。この場合、配位子置換が進行するためには、繊維側の官能基が物理的にクロム原子の配位圏に到達する必要がある。しかしながら、羊毛ケラチンマトリックスは架橋構造を有する高分子ネットワークであり、低温条件では分子鎖の運動が制限されているため、官能基の空間的接近は著しく制約されると考えられる。

一方、高温条件下では、高分子鎖の熱運動が活発化し、セグメント運動性が増大することが知られている⁴⁷⁾。その結果、空間的制約が緩和され、繊維側の官能基が反応点に接近できる確率が増加する。このような条件では、クロム種の還元反応によって一時的に生成する配位活性状態と、繊維官能基の空間的到達が時間的に重なり合う可能性が高くなる。したがって、著者らの研究で観測された高温条件における錯体固定の顕著な進行は、このような高分子鎖運動と配位子置換反応の時間的重なりによって理解することができる。すなわち、著者らの研究で観測された温度依存性は、単なる反応速度の増大ではなく、繊維内部の高分子運動によって配位子置換反応が可能となる反応場条件が形成されることに起因している可能性がある。

5.5 錯体形成が「途中でしか起きない」理由 — 反応と固定化の速度論的連動 —

4.1 項で述べた Cr(VI) 還元反応の段階的進行を考慮すると、羊毛繊維内におけるクロム錯体形成は、Cr(III) が生成した後に自発的に進行する平衡的配位反応としてではなく、Cr(VI) から Cr(III) へと至る還元反応の進行過程においてのみ成立する反応として理解する必要がある。すなわち、著者らの研究で観測された繊維固定化は、還元反応と配位子置換反応が時間的に重なり合う条件下でのみ成立する速度論的に制御された反応過程であると考えられる。実際、著者らの研究において硝酸クロムをク

ロム源として用いた場合には、高温条件下においても羊毛繊維への繊維錯体は観測されなかった。この結果は、溶液中ですでに安定な水和 Cr(III) イオンとして存在するクロム種が、羊毛タンパク質中のアミノ酸残基との配位子置換反応に対して極めて低い反応性しか示さないことを示唆している。一般に六配位の水和 Cr(III) 錯体は配位子交換速度が著しく遅く、配位子置換反応に対して高い活性化障壁を有することが知られている^{41, 48)}。このため、通常の媒染条件下では、すでに安定化した Cr(III) 種が繊維内部で新たな配位結合を形成する可能性は極めて低いと考えられる。

これに対して、 Cr(VI) の還元過程にあるクロム種は、電子状態および配位構造が変化し続ける非定常状態にあり、一過的に高い配位子置換反応性を示す可能性がある。このような還元中間段階では、配位圏における水分子と繊維中のアミノ酸側鎖との競合が一時的に可能となり、結果としてクロムが繊維側の官能基によって捕捉されると考えられる。その後、還元反応が進行して最終的に Cr(III) 状態へと移行すると、配位子置換活性は急速に低下し、形成された配位構造はそのまま固定化される。このような過程は、生成した錯体が熱力学的平衡構造として形成されるというよりも、反応進行中に生じた配位状態がそのまま凍結される 速度論的捕捉 (kinetic trapping) として理解することができる。さらに、還元反応は繊維内部において局所的に進行すると考えられるため、このような配位子捕捉は還元反応が進行している微小領域においてのみ成立する。その結果、クロム錯体形成は溶液全体で均一に進行する反応ではなく、還元反応の進行と空間的に結びついた局所的現象として発現することになる。したがって、著者らの研究で観測された“染料-Cr-繊維”錯塩は、 Cr(VI) 還元反応の進行過程において一時的に出現する高反応性クロム種と、繊維官能基との接触が時間的・空間的に重なり合う条件下でのみ成立する反応として理解することができる。

5.6 幾何学的に歪んだ Cr(III) 錯体の固定 (エンタティック状態)

著者らの研究で想定している媒染機構では、クロム錯体は還元反応と配位子置換反応が同時進行する過程において形成される。その結果生成する配位構造は、羊毛繊維という空間的に制限された高分子マトリックス内で形成されるため、溶液中で形成される平衡構造とは異なる幾何学配置をとる可能性がある。すなわち、繊維内部の空間的拘束や高分子鎖の配置により、配位子が理想的な配置に再配列することが困難となり、結果として理想的な八面体対称から歪んだ Cr(III) 配位構造が形成されると考えられる。このような配位構造は、反応進行中に形成された状態がそのまま高分子マトリックス内で固定化されるため、熱力学的平衡構造として緩和されることなく保持さ

れる可能性がある。言い換えれば、繊維マトリックスの空間的拘束が配位環境に対して構造的歪みを与えた状態が長時間維持されると考えられる。このような挙動は、金属酵素においてタンパク質マトリックスが金属中心の配位構造に歪みを与えることで反応性を制御する エンタティック状態 (entatic state) の概念と概念的に類似している^{49, 50)}。

著者らの研究で観測された K/S スペクトルの長波長側へのシフトは、このような配位環境の変化と整合的である。一般に、配位構造が歪むと結晶場分裂エネルギー (Δ) が変化し、d-d 遷移のエネルギー準位が低下することが知られている⁹⁾。したがって、著者らの研究で観測された吸収帯の長波長側へのシフトは、繊維内部で形成されたクロム錯体が理想的な八面体対称からある程度歪んだ配位環境を有している可能性を示唆している。さらに、一度 Cr(III) 状態として固定化された後は、六配位 Cr(III) 錯体に特徴的な極めて遅い配位子交換速度により、配位構造の再編成はほとんど進行しないことが知られている⁹⁾。その結果、反応過程において形成された配位構造は高分子マトリックス内で事実上固定化され、長時間保持されることになる。このような配位構造の速度論的固定化は、著者らの研究で観測された高い洗濯堅牢度の物理化学的基盤を与えるものと考えられる。

5.7 クロム媒染機構の再定義

以上の結果および考察を総合すると、羊毛におけるクロム媒染は、従来しばしば想定されてきたような単純な平衡論的錯形成反応としてではなく、Cr(VI) の段階的還元過程において過渡的に生成する高反応性クロム種を介した 速度論的な構造固定過程として理解することができる。すなわち、著者らの研究で観測された“染料-Cr-繊維”錯塩形成は、還元反応の進行に伴って一時的に高い配位活性を持つクロム種が生成し、その短い存在時間の間に繊維側の官能基によって捕捉されることで成立する反応であると考えられる。その後、還元反応の進行に伴いクロムが最終的に Cr(III) 状態へと移行すると、同時に配位子交換反応の速度は著しく低下し、形成された配位構造は繊維マトリックス内で速度論的に固定化される。この過程は、反応過程において形成された構造がそのまま凍結される kinetic trapping として理解することができる^{9, 51)}。

さらに、著者らの研究で得られた結果は、この錯体固定過程が単一の化学反応として進行するのではなく、繊維内部の反応場条件と密接に結びついた現象であることを示唆している。すなわち、5.3 項で議論したクロム濃度増加に伴う溶液中の水和構造

変化、5.4 項で示した高分子鎖運動性の温度依存性、および 5.5 項で示した還元反応経路の時間的進行は、相互に連動することで配位子置換反応が成立する条件を規定していると考えられる。この観点から、著者らの研究で観測されたクロム媒染は、水和構造、繊維高分子の運動性、および還元反応経路という三つの要因が同時に満たされた場合にのみ成立する「反応場連動型錯体固定機構 (reaction-field coupled complex fixation mechanism)」として理解することができる。

このような反応場依存的機構を仮定すると、著者らの研究で観測された実験結果を統一的に説明することが可能となる。例えば、媒染剤添加量に明確な閾値が存在すること (5.3 項) は、配位子置換反応を可能にする水和環境が一定濃度以上で初めて形成されることを示唆している。また、錯体固定が高温条件下で顕著に進行すること (5.4 項) は、高分子鎖のセグメント運動性が反応点への幾何学的到達性を支配していることと矛盾しない。さらに、Cr(Ⅲ) 塩を用いた場合に同様の錯体固定が観測されなかったという結果 (5.5 項) は、錯体形成がすでに安定化した Cr(Ⅲ) 種による平衡配位反応ではなく、還元過程における過渡的な高反応性状態に依存していることを示している。加えて、K/S スペクトルにおいて観測された吸収帯の長波長シフト (5.6 項) は、繊維内部で形成されたクロム錯体が理想的な八面体構造からある程度歪んだ配位環境を有している可能性を支持している⁵²⁾。

以上の結果を総合すると、羊毛におけるクロム媒染は以下のような段階的過程として整理することができる。すなわち、(i) 溶液中で Cr(VI) の還元反応が進行する過程において過渡的に高反応性クロム種が生成し、(ii) 高温条件下で運動性を持つ繊維高分子鎖の官能基がこれらのクロム種に接近して配位子置換反応が進行し、(iii) その後の Cr(Ⅲ) 化に伴って配位子交換速度が著しく低下することで、形成された配位構造が繊維内部で速度論的に固定化される。このような反応経路は、反応過程において形成された構造が高分子マトリックス内で保持される「構造的凍結 (structural freezing)」として理解することができる。

一方、本稿で提案した反応場連動型錯体固定機構[●]にはいくつかの限界も存在する。Cr(V) および Cr(Ⅳ) といった還元中間体は極めて短寿命であり、繊維内部における直接的な分光学的観測は現時点では困難である。そのため、本稿で提示した機構は、反応速度論、錯体化学、および間接的実験事実に基づいて構築された仮説的枠組みである。また、繊維内部における反応場は本質的に不均一であり、水和構造、拡散過程、および高分子運動性の空間的分布を含む定量的記述については今後の研究課題として残されている。特に、時間分解分光法や高感度元素分析法を用いた反応中間体の検出、

および繊維内部反応場のモデル化は、本機構の妥当性を検証する上で重要な課題であると考えられる。

6. 結 語

著者らの研究では、羊毛繊維におけるクロム媒染反応について検討し、従来広く受け入れられてきた「還元側鎖による Cr(VI) の直接還元」という説明が、煮沸染色条件下で観測される実験事実を必ずしも十分に説明し得ない可能性を指摘した。-SS- 結合の加水分解や硫化水素の生成といった反応は確かに観測されるものの、それらは主として過渡的な反応経路に関与する現象であり、繊維内部に安定に存在し得る還元性官能基の量は限定的であると考えられる。この解釈は、人為的に還元側鎖量を変化させてもクロム媒染挙動に顕著な変化が認められなかった著者らの研究の結果によって支持される。

これに対し、本稿では Cr(VI) を単に「還元される金属種」としてではなく、「強い酸化剤」として捉える視点を導入した。Cr(VI) はタンパク質側鎖から逐次的な一電子移動を受け、Cr(V) や Cr(IV) といった中間酸化状態を経由しながら最終的に Cr(III) へと還元されると考えられる。この過程は活性酸素種によるタンパク質酸化反応と類似した反応形式をとり、チロシン、トリプトファン、システイン、メチオニン、さらには塩基性アミノ酸残基など複数の側鎖が関与する可能性がある。重要なのは、これらの反応が単に還元力を供給する過程ではなく、タンパク質側鎖の酸化修飾を通じて Cr(III) が配位可能な局所的配位環境を繊維内部に形成し得る点である。

繊維内部で生成した Cr(III) は、高密度かつ階層的に拘束されたケラチンマトリックス中に取り込まれることで、溶液中では形成されにくい歪んだ配位構造を保持したまま固定化される可能性がある。このような構造は、Cr(III) の配位子置換速度の遅さと繊維マトリックスによる構造拘束が相乗的に作用した結果として形成される、いわば「安定化されたエンタティック類似状態」として理解することができる。この解釈は、著者らの研究で観測された吸収スペクトルの長波長シフトと高い媒染堅牢性が同時に成立するという実験結果を矛盾なく説明する。さらに、本機構は、クロム媒染が羊毛では成立する一方で、絹やナイロンなどの他の繊維では同様の挙動が観測されにくい理由についても一つの説明を与える。すなわち、羊毛ケラチンに特有の高い側鎖密度、強い構造拘束、および繊維内部に局在化した水分子環境という三つの要素が同時に満たされる条件下においてのみ、逐次的な一電子酸化と Cr(III) 錯体の固定化が連動して進行する可能性がある。

以上の結果は、クロム媒染反応を従来の「還元反応」としてのみ理解するのではなく、「タンパク質酸化と錯体固定化が連動した反応場依存的過程」として捉える枠組みの有効性を示唆している。この視点は、羊毛染色に限らず、金属イオンと高分子基材との相互作用を理解するための一般的な概念モデルとしても有用であると考えられる。今後、Cr(V) 中間体やタンパク質側鎖ラジカルの時間分解分光による検出、ならびに繊維内部に形成される配位構造の空間分布解析が進めば、本稿で提案した機構モデルの妥当性はさらに実験的に検証されるものと期待される。

参考文献

- 1) E. R. Trotman, *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres* (6th ed.), Griffin, London. (1984).
- 2) D. M. Lewis, *Wool dyeing, Review of Progress in Coloration*, 22, 1-26 (1992).
- 3) C. L. Bird, and W. S. Boston, *The Theory of Coloration of Textiles* (2nd ed.), Dyers' Company Publications Trust, Bradford, (1975).
- 4) J. Shore (Ed.), *Colorants and Auxiliaries, Vol. 2: Auxiliaries*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, (2002).
- 5) S. M. Burkinshaw, *Chemical principles of dyeing*, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 111, 322-332 (1995).
- 6) D. M. Lewis, and J. A. Rippon, *The Colouration of Wool and Other Keratin Fibres*, Wiley, Chichester, (2013).
- 7) D. M. Lewis and J. A. Rippon, *The kinetics of chrome dyeing of wool with mordant dyes*, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 99, 21-28 (1983).
- 8) F. Basolo, and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions* (2nd ed.), Wiley, New York, (1967).
- 9) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York (1999).
- 10) D. T. Richens, *Ligand substitution reactions at inert metal centers*, *Chemical Reviews*, 105, 1961-2002 (2005).
- 11) M. Eigen, *Fast elementary steps in chemical reaction mechanisms*, *Pure and Applied Chemistry*, 6, 97-115 (1963).
- 12) H. Taube, *Rates and mechanisms of substitution in coordination complexes*, *Chemical Reviews*, 50(1), 69-126 (1952).

- 13) D. A. House, Kinetics and mechanism of oxidations by chromium(VI), *Chemical Reviews*, 62, 185-203 (1962).
- 14) 上甲恭平, 羊毛繊維の酸性クロム媒染染色における媒染処理後での重亜硫酸ソーダ処理の影響, *葆光*, 28, 3-17 (2018).
- 15) 上甲恭平, 羊毛繊維の酸性媒染染色におけるクロムによる後媒染機構, *葆光*, 35, 3-22 (2024).
- 16) 上甲恭平, 羊毛繊維の酸性媒染染色におけるクロムによる後媒染機構 (続) *葆光*, 36, 3-17 (2025).
- 17) A. P. B. Maasdorp, The Reduction of Chromium VI and Subsequent Formation of a Chromium III-Wool Bond, SAWTRI Special Publication, Council for Scientific and Industrial Research, Port Elizabeth (1983).
- 18) J. H. Bradbury, The structure and chemistry of keratin fibres, *Advances in Protein Chemistry*, 27, 111-211 (1973).
- 19) F. F. Baes, Jr. and R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience, New York, 489 (1976).
- 20) P. W. Carlene, F. M. Rowe and J. B. Speakman, The Dyeing of Wool with Chrome Dyes. Part II. The Chroming of Wool, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 62, 329-338 (1946).
- 21) R. A. Farnworth and J. B. Speakman, Reactivity of the sulphur linkage in wool, *Nature*, 163, 798-799 (1949).
- 22) J. B. Speakman, The chemical structure of wool, *Textile Research Journal*, 23, 93-102 (1953).
- 23) K. R. Millington and J. A. Rippon, The photodegradation of wool keratin II: Proposed mechanisms involving cystine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 95, 73-82 (1996).
- 24) J. A. Rippon (Ed.), *Advances in Wool Technology*, Woodhead Publishing, Cambridge (2009).
- 25) J. D. Leeder and J. A. Rippon, Chemical reactions of wool during wet processing, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 98, 246-252 (1982).
- 26) J. M. Cardamone, Keratin degradation and sulfur chemistry in wool, *Journal of Molecular Structure*, 980, 96-105 (2010).
- 27) J. B. Speakman, Note upon the sulphur linkage in wool, *Journal of Research of*

- the National Bureau of Standards, 7, 177–191 (1931).
- 28) D. M. Lewis, *Wool Dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Bradford (1992).
 - 29) H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim (2003).
 - 30) J. W. S. Hearle, The fine structure of keratin fibres, *Journal of Polymer Science*, 28, 432–445 (1958).
 - 31) B. Halliwell and J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 4th ed., Oxford University Press (2007).
 - 32) J. M. Stadtman and R. L. Levine, Protein oxidation, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 899, 191–208 (2000).
 - 33) C. Davies, Protein oxidation and peroxidation, *Biochemical Journal*, 473, 805–825 (2016).
 - 34) R. L. Levine, D. Garland, C. N. Oliver, et al., Determination of carbonyl content in oxidatively modified proteins, *Methods in Enzymology*, 186, 464–478 (1990).
 - 35) L. B. Poole, The basics of thiols and cysteine oxidation in redox biology, *Free Radical Biology and Medicine*, 80, 148–157 (2015).
 - 36) S. M. Burkinshaw, *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, Springer, (1995).
 - 37) B. B. Bielski and A. O. Allen, Mechanism of the disproportionation of chromium(V), *Journal of Physical Chemistry*, 81, 1048–1050 (1977).
 - 38) T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, 2nd ed., Oliver and Boyd, Edinburgh (1954)
 - 39) J. Shore, Chrome dyes, *Review of Progress in Coloration*, 20, 1–10 (1990).
 - 40) P. A. Lay and A. Levina, Activation of molecular oxygen by chromium complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 179–180, 385–417 (1998).
 - 41) P. A. Lay and A. Levina, Redox chemistry of chromium(VI) in biological systems, *Chemical Research in Toxicology*, 15, 130–144 (2002).
 - 42) J. A. Rippon, The structure of wool and the diffusion of dyes, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 92, 188–195 (1976).
 - 43) Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water, *Chemical Reviews*, 109, 1346–1370 (2009).
 - 44) J. Roček and A. E. Radkowsky, Kinetics of chromium(VI) reductions, *Journal of the American Chemical Society*, 95, 7123–7128 (1973).

- 45) J. Pesti and P. A. Lay, Chromium(V) intermediates in Cr(VI) reduction, *Inorganic Chemistry*, 37, 2659–2664 (1998).
- 46) K. D. Collins, Charge density-dependent strength of hydration and biological structure, *Biophysical Journal*, 72, 65–76 (1997).
- 47) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. Wiley, New York (1980).
- 48) J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester (1978).
- 49) B. L. Vallee and R. J. P. Williams, Metalloenzymes: The entatic nature of their active sites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 59, 498–505 (1968).
- 50) I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel and J. S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*, University Science Books, Sausalito (2007).
- 51) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, 1953.
- 52) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984.

〈備考欄〉

- ① 先行研究では、Cr(Ⅲ) は羊毛中のカルボキシル基に結合しうること、および 1 : 1 Cr(Ⅲ)-染料錯体が平均 1 個強のカルボキシル基に配位していることが示されている。また、カルボキシル基の解離状態や塩結合の形成が Cr(VI)/Cr(Ⅲ) の取り込みに大きく影響することから、実繊維中で有効な -COO^- サイトは添加クロム濃度に対して線形には増加しないことが示唆されている。これらの知見と本研究の堅牢度データを併せて考えると、低クロム添加域では生成した Cr(Ⅲ) が主として染料分子との 1 : 1 錯体形成に消費される一方、一定以上のクロム添加量に達した条件下で初めて、“染料-Cr(Ⅲ)-繊維” 三者錯塩が繊維内部に連続的に形成され、洗濯堅牢度に寄与しうる十分な架橋構造が発達すると解釈するのが妥当である。
- ② 羊毛のクロム媒染機構は、従来、Peters らによる溶液平衡モデルに基づき、1 : 1 型および 1 : 2 型の “染料-Cr(Ⅲ)” 錯塩が繊維内でも形成されうると説明されてきた。すなわち、Cr(Ⅲ) 中心に対して 1 分子の染料が配位した 1 : 1 型 Cr-染料- $\text{L(H}_2\text{O)}_2^+$ 錯塩と、さらにもう 1 分子の染料が配位した 1 : 2 型 Cr-染料₂⁺ 錯塩が平衡的に共存しうるという図式である。しかしながら、このモデルは主として均一溶液中での錯形成挙動に基づいており、実際の後媒染条件下での羊毛繊維内部のナノ細孔構造や拡散制限を十分には考慮していない。100℃ で酸性媒染染料が繊維内部

の細孔に吸着・固定された後、別工程としてクロム媒染が行われるプロセスを考えると、既に異なるサイトに固定されている二分子の染料が、後から収着したCr(Ⅲ)を介して1:2型染料-Cr(Ⅲ)-染料錯体を形成するためには、染料およびCr(Ⅲ)にとって空間的にも拡散論的にもかなり不利な再配置が要求されると考えられる。

著者らの研究におけるK/Sスペクトルの波長シフトと洗濯堅牢度の挙動は、むしろクロム添加量に応じて1:1型染料-Cr(Ⅲ)錯体から1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩への移行が支配的であるという描像と矛盾しない。低クロム添加域では、生成したCr(Ⅲ)が主として染料分子と錯形成し、繊維側鎖との架橋が十分に進行しないため、堅牢度は未媒染系と大きく変わらない。一方、一定以上のクロム添加量では、Cr(Ⅲ)が染料に加えて繊維側鎖のカルボキシル基等とも配位し、染料-Cr(Ⅲ)-繊維型のブリッジ構造が優勢となる結果、洗濯堅牢度が閾值的に向上する。

以上のことから、溶液中では1:2型“染料-Cr(Ⅲ)”錯塩の形成が十分起こり得る一方、実際の羊毛後媒染プロセスにおいて繊維内部で支配的な構造は1:1型“染料-Cr(Ⅲ)-繊維”錯塩であり、従来の「繊維内で広範に1:2型錯塩が生成する」とする教科書的通説は、繊維構造と拡散の観点から再検討されるべきであると考えられる。

- ③ この機構は硫化水素説（加水分解説）と呼ばれ、1930年代に基礎理論が登場し1950年代までに定説として確立され、長らく羊毛染色の「定説」として教科書等にも記載されてきた機構である。その後1970年以降に、繊維内のチオール基（-SH基）が直接Cr(VI)をCr(Ⅲ)へ還元するとするシステイン直接還元説、硫黄を含まないアミノ酸残基（フェノール性水酸基など）が還元に寄与としたアミノ酸側鎖還元説、染色中のpH条件により、シスチン結合がラニオニン結合へと変化する過程で還元力が生じるとしたラニオニン形成説などが提唱されてきた。現在では、単一の反応ではなく、これらの反応経路の複数が並行して起こっているとして解釈されている。

〈羊毛繊維におけるクロム媒染機構の一般的解釈〉

羊毛繊維のクロム媒染においては、媒染剤として添加されたCr(VI)化合物が染色条件下で繊維内部へ拡散し、繊維成分による還元を受けてCr(Ⅲ)へと変換されることが広く知られている。羊毛ケラチンはシスチン残基や芳香族アミノ酸残基などの還元性官能基を含むため、Cr(VI)は比較的穏やかな条件下でも還元され得る。生成し

たCr(Ⅲ)は水溶液中では八面体型の水和錯体として存在するが、染色過程においては温度上昇および時間経過に伴い、徐々に配位水の一部が羊毛繊維中の官能基（主としてカルボキシル基やアミノ基）と置換されると考えられている。この配位子置換反応は、Cr(Ⅲ)が置換不活性な金属イオンであるため比較的遅いが、高温条件下では反応速度が増大し、実用的な染色時間内に錯形成が進行する。

このようにして形成されたCr(Ⅲ)-繊維錯塩は、熱力学的に安定であり、水洗や後処理によっても容易に解離しない。その結果、染料分子がCrを介して繊維に固定され、優れた堅牢度を示す媒染染色が達成される。なお、温度依存性や媒染剤添加量の影響は、主として拡散速度および配位子交換反応速度の変化として説明される。また、最終的な錯体構造は、溶液中で安定な八面体型Cr(Ⅲ)錯体に近い配位環境をとると考えられている。

〈一般的クロム媒染機構では説明できない代表的事実〉

1. 絹・ナイロンにおけるアフタークロム媒染で堅牢度が得られない問題

従来のクロム媒染機構では、「Cr(VI)が還元されCr(Ⅲ)となり、繊維中の官能基と配位結合を形成すれば堅牢な固定が得られる」と理解されてきた。この解釈に従えば、カルボキシル基やアミノ基を有する他の繊維、例えば絹やナイロンにおいても、理論上は同様の堅牢な媒染効果が得られるはずである。しかし実際には、絹やナイロンではアフタークロム媒染による堅牢度向上は極めて限定的であり、羊毛と同等の固定効果は得られないことが経験的に知られている。この事実は、単に「官能基の種類」や「配位可能性」だけでは媒染挙動を説明できないことを示している。一般的機構説では、この差異を「官能基密度の違い」や「親水性の差」といった量的要因に還元して説明しがちであるが、それだけでは質的に異なる固定挙動を合理的に説明することは困難である。

2. 硝酸クロム(Cr(Ⅲ)塩)では堅牢な媒染効果が得られない問題

同様に重要なのが、硝酸クロムなどのCr(Ⅲ)塩を用いた場合、羊毛においても十分な媒染堅牢度が得られないという事実である。一般的機構説に従えば、最終的な固定種がCr(Ⅲ)-繊維錯塩である以上、その供給源がCr(VI)であれCr(Ⅲ)塩であれ、本質的な違いは生じないはずである。しかし実際には、Cr(VI)を経由したアフタークロム媒染と、Cr(Ⅲ)塩を直接用いた処理とでは、得られる固定状態および堅牢度に明確な差が存在する。この差異は、最終状態としてのCr(Ⅲ)だけを見ていては説明できず、その形成過程そのものが結果を規定していることを示唆している。

3. 添加量に「最適値」や「閾値」が存在する問題

一般的な平衡論的錯形成モデルでは、媒染効果はクロム量に対して連続的に変化すると予測される。しかし実際には、一定量を超えた時点で急激に固定挙動が変化する、いわゆる閾值的挙動が観測される。このような非線形応答は、単純な化学量論や平衡定数では説明できず、反応場の状態変化や協同的現象を考慮しなければ理解できない。

4. 温度履歴への強い依存性と不可逆性

クロム媒染では、処理温度だけでなく、どの段階で高温に達したかという履歴が結果に大きな影響を与えることが知られている。一度高温条件下で固定された状態は、その後条件を変えても容易に緩和されない。平衡論的モデルでは、このような履歴依存性や不可逆性は本質的に扱えず、単なる「反応速度の違い」としてしか説明できない。

5. 分光学的に示される歪んだ錯体構造の存在

K/S スペクトルや吸収帯の系統的シフトは、形成されたクロム錯体が理想的な八面体構造から逸脱していることを示唆する。しかし一般的機構説では、最終錯体は溶液中の安定構造と本質的に同一であると暗黙に仮定しており、なぜ歪んだ構造が安定に保持されるのかを説明できない。

以上、これらの未説明事実に共通するのは、「最終的に何ができたか」ではなく、「どのような過程を経てできたか」が結果を決定している点である。一般的クロム媒染機構は、反応を平衡状態の集合として記述することに主眼を置いており、反応過程と反応場の相互作用を考慮していない。その結果、羊毛特有の挙動、Cr(VI) を經由することの本質的意味、ならびに形成過程に依存した不可逆的固定といった現象が、理論の範囲外に置かれてきたと言える。

- ④ 教科書的には、Cr(VI) は水溶液中において、クロム酸種 (CrO_4^{2-}) および二クロム酸種 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) の間で pH 依存的な酸塩基平衡を形成することが知られている。代表的には、以下の平衡式 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ で表される。さらに、酸性域 (pH 2–6) では、 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ など複数の Cr(VI) 種が共存し、特に HCrO_4^- および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が主要種となることが、吸着・環境化学分野において整理されている。
- ⑤ 羊毛を Cr(VI) 酸性溶液に浸漬した場合、アミノ基などがプロトン化されて正電荷を帯びるため、陰イオン性の HCrO_4^- に対して静電的親和性を示すと考えられており、1946 年の Carlene は「 HCrO_4^- イオンが羊毛に対して顕著な親和性を持ち、

重クロム酸カリウム溶液から急速に吸収される」と述べている。 HCrO_4^- が繊維相に選択的に取り込まれると、溶液相では HCrO_4^- 生成平衡を維持するために H^+ が消費され、結果として溶液のpHが上昇する、という解釈は、前述の酸塩基平衡式とLe Chatelierの原理から合理的に導ける。

⑥ 繊維内部構造を理解するための反応場の概念

繊維内部で生じる分子の移動や反応を理解するためには、それらが進行する場の性質を明確にする必要がある。本稿では、繊維内部の構造を単なる幾何学的な空間としてではなく、分子運動や水和状態を含めた「反応場 (reaction field)」として捉える。一般に、羊毛繊維内部の構造はタンパク質分子鎖の集合体から構成されており、その間には水分子が存在し、さらに分子鎖の側鎖や水和層が相互作用することで複雑な内部環境が形成されている。このような環境では、分子の移動や反応は単に空間的な隙間の大きさだけによって決まるのではなく、分子鎖の配置や水和状態、さらにはそれらの時間的変動の影響を受ける。

しかし従来の多くのモデルでは、繊維内部構造は比較的固定されたものとして扱われ、その内部に存在する分子間隙や細孔が拡散や吸着の経路として機能すると仮定されてきた。このような考え方では、反応場は形状やサイズがほぼ一定の静的な固定された構造として扱われる。一方、実際のタンパク質繊維内部では、分子鎖は熱運動により常に微視的な構造変動を示しており、それに伴って水和構造や分子間距離も時間的に変化している。したがって、繊維内部の反応場は完全に固定された空間ではなく、分子鎖運動や水和状態の変動に伴って絶えず形状や局所環境が変化する動的な反応場として理解する必要がある。

このような観点から、本稿では繊維内部の構造を、固定された空間としての静的・固定反応場ではなく、分子運動と水和状態の変化によって時間的に性質が変化する動的・時間依存反応場として捉える。この枠組みに基づくと、繊維内部で生じる分子移動や相互作用は、単なる幾何学的制約だけではなく、分子レベルの構造ゆらぎによって制御される過程として理解することができる。

⑦ 本稿が提示する反応場連動型錯体固定機構の模式図

著者らの研究で得られた実験結果および本稿での考察に基づき、羊毛繊維におけるクロム媒染は、 Cr(VI) の還元反応と錯体固定が反応速度論的に連動した過程として進行するものと結論づけられる。その概念模式図を図Aに示す。

図Aでは、羊毛繊維内部を反応場 (reaction field) として捉え、染料吸着部位近傍を中心に、クロム種の化学状態と配位環境が時間的に変化する様子を示してい

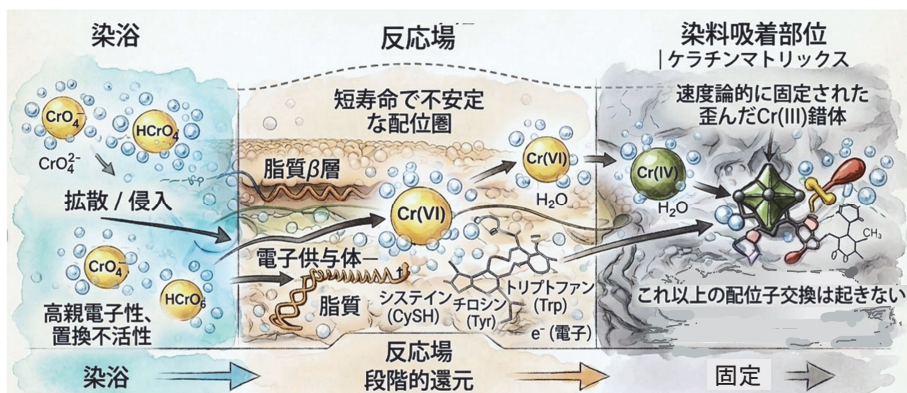


図 A 羊毛繊維内における反応場連動型錯体固定機構の模式図

る。まず、重クロム酸由来の Cr(VI) 種は、水和クロム酸イオンとして繊維内部へ拡散し、CMC を含む親水性経路を通じて染料吸着部位近傍に到達する。この段階では、 Cr(VI) は高い求電子性を有し、周囲の脂質成分やタンパク質側鎖を電子供与体として還元反応を開始する。還元反応は単段階ではなく、 Cr(V) 、 Cr(IV) といった高原子価中間体を經由して進行し、この過程でクロムの配位圏は一時的に不安定化する。すなわち、水和水が部分的に脱離し、配位子置換に対して高い反応性 (labile state) を示す状態が局所的・過渡的に形成される。この短寿命状態においてのみ、染料分子の官能基や羊毛タンパク質中のアミノ酸残基がクロムの配位圏へ侵入することが可能となる。重要なのは、錯体形成が Cr(III) 生成後に起こるのではなく、還元反応の進行中に「捕捉」される形で成立するという点である。その後、還元反応が完結し Cr(III) へと移行すると、同時に配位子置換活性は急激に低下する。結果として、繊維マトリックス内で形成された歪んだ配位構造は、非平衡状態のまま固定化され、配位子置換をほとんど起こさない「凍結錯体」として存在する。この固定化こそが、高い洗濯堅牢度の直接的な物理化学的根拠である。すなわち、本稿が提示するクロム媒染機構は、 Cr(VI) 還元反応の進行中にのみ成立する一過的な配位活性状態を利用した反応場連動型錯体固定機構として定義される。

《執筆者紹介》



(所 長)

氏 名
職 歴
称 号
専 攻
趣 味

上 甲 恭 平
椋山女学園大学名誉教授
博士（工学）
染色機能加工学、ヘアケア科学
庭いじり、ゴルフ



(研究員)

氏 名
職 歴
称 号
専 攻
趣 味

徳 山 孝 子
学校法人松蔭女子学院理事長，神戸松蔭大学学長
博士（学術）
色彩学 感性工学
フラワーアレンジメント



(研究員)

氏 名
職 歴
称 号
専 攻
趣 味

坂 田 佳 子
元京都女子大学家政学部教授
博士（学術）
染色学 アパレル管理学
茶道 水彩画



(研究員)

氏 名
職 歴
称 号
専 攻
趣 味

古 濱 裕 樹
千葉大学教育学部准教授
博士（生活環境学）
染色学
クラシック音楽鑑賞

2026年3月31日 発行

発行所 公益財団法人 覚 誉 会

京都市中京区室町通二条南入

Tel 075 (211) 4171