江戸時代後期の国産唐棧布(とうざんふ)に用いられた 橙色染色剤・ Pb_2CrO_5 の繊維内分布と微細構造

杉岡奈穂子 北田正弘*

東京芸術大学大学院美術研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 4 (2010), pp. 242-249
© 2010 The Japan Institute of Metals

Distribution and Nanostructure of Orange Dyestuff Compound Pb_2CrO_5 in Cotton Fiber Used for *Touzan* Fabric Made in the Late Edo Period

Nahoko Sugioka and Masahiro Kitada*

Graduate School of Cultural Conservation, Tokyo University of the Arts, Tokyo 110-8714

The distribution and nanostructure of the orange dyestuff compound, Pb_2CrO_5 , in cotton fiber used for *touzan* fabric made in the late Edo period have been investigated. Dyed fiber specimens are taken from old *touzan* fabric. To observe the distribution of nanometer-sized compound grains in the fiber, the cross section of the fiber is flattened by ion milling after mechanical polishing. The macrostructure is observed by X-ray CT. The nanostructure is observed by SEM and TEM. The composition and crystal structure are analyzed by EDS, XRD and ED. The dye compound, Pb_2CrO_5 , is mainly detected by EDS and XRD. Fine acicular precipitates of Pb_2CrO_5 are aligned along the fiber, forming concentric circles. The Pb_2CrO_5 needlelike crystals have lengths and widths of 100~300 nm and 20~50 nm, respectively. However, the needlelike precipitate consists of an aggregation of many nanometer-size Pb_2CrO_5 crystals. Preferential precipitation is observed at cracks in the fiber, and precipitation-free zones near the fiber surface, in the area of the fiber lumen and in the area near the crack are also observed. It is thought that the Pb_2CrO_5 nano-crystals nucleate and grow in the amorphous area in the fiber. A possible nucleation and growth model of the Pb_2CrO_5 crystal is proposed.

(Received October 13, 2009; Accepted January 18, 2010)

Keywords: fabric, *touzan*, Japan-made fabric, cotton, fiber, dyestuff, dilead-pentaoxochromate, nanoprecipitate, precipitation-free zone, fiberstructure

1. 緒 言

唐棧(とうざん)は、奥島(おくしま)とも呼ばれる木綿製の手織り縞織物で、室町時代に南蛮貿易などで東南アジアなどからわが国にもたらされるようになり、江戸時代末頃まで輸入された。江戸末期から明治初期には高価な舶来唐棧に替わるものとして、唐棧に似せた和唐棧(わとうざん)がわが国でも生産されるようになった。しかし、欧州で開発されたプリント製品のため、原産地である南アジアも含めて唐棧の生産は途絶えた。現在に遺された唐棧布は貴重な文化財として大切に扱われている。

著者らは、これまでに、19世紀に欧州で開発されたクロムイエロー(PbCrO_4)^{1,2)}およびクロムレッド(Pb_2CrO_5)^{3,4)}が、南アジア産の唐棧(とうざん)糸に金属化合物染料として用いられていることを明らかにした。これらのクロム酸鉛化合物は、通常、塗料および絵の具の顔料としても使われており、江戸時代末から輸入され、美術工芸分野では格羅謨黄(くろむおう)と呼ばれる油画用絵の具として使われた。染料

としてのクロム酸鉛原料およびその製造法も同時期に技術輸入されたとみられ、その染色法は「西洋染色法」に記載されている⁵⁾。

渡来唐棧布に用いられている橙色糸は塩基性クロム酸鉛・ Pb_2CrO_5 で染められており、 Pb_2CrO_5 は繊維表面を覆うとともに繊維中でも微結晶として存在することを明らかにした⁴⁾。国産の唐棧にも Pb_2CrO_5 を染色剤として用いたとみなされるものがあり、江戸時代末に技術導入され、製品化されたものと考えられる。江戸時代末から明治初期は欧州の最新技術を導入して近代化を急いだ時代であり、この時期に製造された文化財の品質を材料科学の側面から評価することは、わが国の近代化過程を知る上でも非常に重要である。

本報では、江戸時代後期の国産の唐棧布に用いられた橙色糸の内部微細構造を明らかにして渡来品と比較し、さらにクロム酸鉛化合物の析出機構について考察した結果を述べる。

2. 実 験 方 法

用いた国産唐棧布試料(北田正弘蔵)をFig. 1に示す。唐棧布は平織りで、経糸には藍、橙および水色の糸が用いられ、緯糸は藍色糸で織られている。緯糸は単糸で輸入唐棧の

* 東京芸術大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tokyo University of the Arts)

Fig. 1 Optical micrograph of Japanese *touzan* fabric made in late Edo period (property of M. Kitada).

合糸とは異なり、これが国産品の特徴である。経糸は2本からなる合糸であり、糸の撚り方はZ(左)撚りで、一般の和木綿糸のS(右)撚りとは異なるが、舶来した織物の特徴を模しているものと思われる。織密度は経糸6.1本/mm²、緯糸4.2本/mm²である。

布の色測定は分光光度計、繊維のマクロ構造観察にはX線コンピュータ断層撮影(リガク製 R-mCT)、繊維断面の元素分布はエネルギー分散型X線分析装置(EDS)で分析した。また、橙色糸繊維断面の微細構造観察には高分解能走査電子顕微鏡(日立製 S-4800)を用いた。橙色糸の繊維断面の切り出しは、アルゴンガスによるイオンミリング装置(日立製 E-3500)を用いた。また、繊維内部の観察には透過電子顕微鏡を用いた。透過電子顕微鏡用薄膜試料は、集束イオンビーム(FIB)法により繊維の断面方向に薄片を切り出し、表面損傷部を除去するため、イオンエッチングした。

3. 結果と考察

3.1 光学的性質

国産橙色糸および比較として前報³⁾で報告した渡来唐棧橙色糸の可視分光反射スペクトルを Fig. 2 に示す。これらの橙色糸の吸収端は、ともに波長 590 nm (2.1 eV) と 720 nm (1.7 eV) にみられ、同じ光学特性を有する物質が存在することを示している。ただし、国産品の反射率は渡来品より低い値を示す。波長 720 nm 以上の肉眼の視感度は非常に低いため、肉眼に感ずる波長の反射率を示すため、視感度で補正⁶⁾した。補正した分光反射率を Fig. 2 に示す。両試料の視感度分光反射スペクトルでは約 574 nm にピークが存在し、波形も相似形であるため肉眼では同色に感ずる。分光反射スペクトルでは、色が濃いほど反射率が低く観測され、国産品のピーク高さが渡来品の約 2/3 であることから、国産品の色が濃いことを示している。

3.2 X線CT

唐棧布は染織文化財であり、布のマクロな構造を非破壊分析で知ること重要である。また、クロムイエローあるいはクロムレッドは Pb-Cr-O 系化合物であり、天然染料を使用

Fig. 2 Reflectance spectra of orange threads of Japanese and foreign *touzan* fabrics. The mark* indicates the spectral luminous efficacy spectrum.

Fig. 3 X-ray CT scan images (a) parallel to cloth face, and (b) and (c) normal to cloth face.

Fig. 4 Synthetic X-ray CT scan image of *touzan* fabric. Arrows indicate fabric defects.

Fig. 5 Scanning electron micrograph of orange-thread surface of Japanese *touzan* fabric.

した糸に比較すると X 線の透過率は非常に低くなる。したがって、X 線透過法を用いることは布の構造と金属化合物染料の判別に有効と考えられる。本研究では、比較的簡便に非破壊で観察する方法として、X 線 CT による観察を試みた。

唐棧布の X 線 CT 像の一例を Fig. 3 に示す。布面と布面に垂直な CT 像から明らかなように、金属元素を含む橙色素は X 線を吸収するため、非常に明るく見える。(a)は布面にほぼ平行な CT 像で、橙色素が合糸であり、暗く見える他の色素も橙色素と平行な方向では合糸になっており、これらと垂直な方向の糸は単糸になっている。(b)および(c)の布面に垂直な CT 像では、合糸の断面が明るく見え、これが単糸で上下していることがわかる。(c)で示す糸の形状は正弦波形であるが、振幅などはばらついており、これら等を解析すれば、布の品質を示す平織りの構造、曲げによる変化等の比較が可能である。

次に、XYZ 軸の CT 像を合成した立体像を Fig. 4 に示す。明るく見えた糸には色を付けて区別した。Fig. 3 で示した断面 CT 像に比較して布の全体的な形状、織構造、密度分布などが明瞭に示されている。縦糸のクロムイエロー染色合糸は他の天然染色糸の最も細い糸に比較して 2~3 倍の太さであり、天然染色糸と異なる糸を用いた可能性がある。また、矢印で示すように、布に開けられた穴、断糸などもわかる。これらについては、布の構造解析として引き続き検討を進めている。

3.3 組成分析

橙色素表面の代表的な走査型電子顕微鏡像を Fig. 5 に示す。橙色素の繊維表面は染色剤と思われる膜状の物質で覆われている。場所によって膜状物質の状態は異なるが、前報³⁾で述べた渡来品に比較すると、糸全体が染色剤で厚めに覆われており、上述の色の濃さと一致する。

膜状物質の成分を明らかにするために EDS 分析を行なった。橙色素繊維表面物質の代表的な EDS スペクトルを Fig. 6 に示す。橙色素繊維表面物質からは木綿繊維に通常含まれる Na, Cl, K および Ca のほか、木綿繊維には含まれない Cr および Pb が検出された。木綿繊維に通常含まれる Na など

Fig. 6 EDS spectrum of orange thread surface of Japanese *touzan* fabric.

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of orange threads of Japanese *touzan* fabric.

の金属元素は染色に関する発色成分ではないので、橙色素の色に関与する成分は Cr と Pb である。繊維表面で検出された主な元素(C および O を除く)の平均モル濃度は、Na 6.2, Si 4.3, P 0.8, Cl 12.3, Ca 9.1, Cr 21.4, Pb 46.1 である。この中で、Pb/Cr モル濃度比は約 2.15 であり、Pb と Cr のモル比がほぼ 2 : 1 である物質が繊維表面に存在し、これらを含む化合物が染色剤として使われている。

3.4 X 線回折

上述の Cr と Pb を含む物質の結晶構造を同定するために、X 線回折を行った。回折スペクトルを Fig. 7 に示す。丸印で示した低角度側に存在する 2 つのブロードなピークはセルロース⁷⁾に一致する。この木綿繊維の回折ピークの外、多数のピークが存在し、これらを解析した結果、単斜晶の塩基性クロム酸鉛 Pb_2CrO_5 と一致した⁸⁾。前述の EDS で求めた Pb/Cr モル濃度比(約 2.15)は、X 線回折で検出された Pb_2CrO_5 の結果と一致する。EDS および X 線回折の結果から、木綿繊維表面に存在する主な物質は塩基性クロム酸鉛 Pb_2CrO_5 である。

3.5 繊維断面の組成分析

上述のように、橙色糸の表面には、染色剤と思われる膜状の顔料が付着しており、X線回折では塩基性クロム酸鉛 Pb_2CrO_5 が検出された。EDS および X線回折は主に表面近傍の情報であるので、繊維内部の組成を知るため断面の EDS による測定を行った。国産橙色繊維の断面試料における繊維表面から繊維中心部に至る方向の EDS で求めた Pb と Cr の分布を Fig. 8 に示す。横軸は繊維表面からの距離 (μm)、縦軸は試料表面に蒸着した Au を基準物質として、Pb および Cr 濃度を規格化した濃度である。Pb と Cr は繊維表面から浸入し、繊維内部へと拡散している。Pb および Cr の分布には多少のばらつきはあるが、繊維断面の Pb/Cr モル濃度比は、平均して約 2 である。したがって、繊維内部にも Pb_2CrO_5 化合物の存在が考えられる。

3.6 繊維断面組織

上述のように、繊維の内部からも Pb と Cr が検出され、化合物の存在が考えられる。化合物の存在および組織的な状態を明らかにするために、繊維断面の組織を観察した。橙色糸の繊維断面をイオンミリング処理して機械研磨の影響を取

Fig. 8 Concentration profiles of Pb and Cr in Japanese *touzan* orange fiber cross section.

り除き、表面を平坦にした後の SEM 像を Fig. 9 に示す。繊維表面には、SEM で観察されたように、膜状の物質が存在し、その厚さは $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ である。繊維の中心には木綿繊維特有の空洞であるルーメン (lumen) がみられ、矢印 A で示すように Pb_2CrO_5 と考えられる比較的大きな塊状の粒子が析出している。繊維断面には長さ $100\sim 500\ \text{nm}$ 、幅 $50\sim 80\ \text{nm}$ の Pb_2CrO_5 とみなされる粒子像が数多く観察される。これら粒子の多くは、断面が楕円形に近い木綿繊維内部でルーメンを中心にして同心円状に分布している。また、矢印 B で示す繊維表面に近い領域には、他の領域に比較して大きな寸法の析出物が観察される。さらに、矢印 C で示す部分などではジグザグな線状に連なった析出物がみられる。矢印 D で示す部分では、ジグザグな線状析出物に隣接して大きなクラックが観察される。これらの線状析出物の周囲には、微細な析出物が観察されない領域があり、これらの組織から考えて、線状の析出物は、クラックなどの欠陥部へ優先析出したものと考えられる。一方、繊維表面に近接した矢印 E および F で示す部分には、幅 $0.3\sim 1.2\ \mu\text{m}$ の析出物が観察されない領域がみられ、析出に影響を与えるような繊維の内部構造の差があることを示している。このような析出物のない領域はルーメン表面近傍にも観察され、前報³⁾で述べたようにセルロースの結晶化度が高い領域と考えられ、上述のクラック周囲に観察される無析出物領域と異なるものであろう。

一般に、結晶性物質内の析出物の核形成と成長は粒界等の不完全な場所で起こりやすい(優先析出)。木綿繊維は結晶性領域とアモルファス領域からなるといわれている。前報^{3,4)}で示した Pb_2CrO_5 粒子の析出も欠陥部への優先析出がみられた。これと同様に、 Pb_2CrO_5 微結晶も木綿繊維中の間隙の多いアモルファスな領域で核形成し成長しているとみなされる。この考え方が正しければ、微結晶の分布は木綿繊維のアモルファス領域等の構造欠陥の分布を示していると考えられる。これらについての詳細な考察は後述する。

3.7 渡来唐棧と和唐棧の析出物分布の比較

前述の無析出物領域および優先析出などの現象を念頭にお

Fig. 9 Typical cross-sectional scanning electron micrograph of orange fiber of Japanese *touzan* fabric.

Fig. 10 Typical cross-sectional scanning electron micrograph of orange fiber of imported *touzan* fabric.

Fig. 11 Cross-sectional scanning electron micrograph of Japanese *touzan* orange fiber.

いて、渡来唐棧と和唐棧の析出物と繊維の構造との関係について述べる。

渡来唐棧橙色系の代表的な繊維断面 SEM 像を Fig. 10 に示す。断面が円形に近い木綿繊維内部では、ルーメンを中心にして Pb_2CrO_5 微粒子が同心円状に整然と分布している。クラックも少なく非常に品質の良い木綿繊維である。繊維の表面近傍およびルーメン近傍では、幅 100~300 nm の無析出物帯があり、結晶性の高い領域になっているものとみられる。渡来唐棧の析出物分布は Fig. 9 で示した和唐棧と比較して非常に均一であり、木綿繊維自体が緻密な構造をもつ海外産の良質な木綿を用いられているものと推定される。

和唐棧の典型的な繊維断面 SEM 像は Fig. 9 に示したが、析出物分布のかなり異なる例を Fig. 11 に示す。前述の Fig. 9 と同様に、繊維の構造に影響を受けたと思われる析出物分布およびクラックへの優先析出が観察される。図中の F および G では外周に沿って粒子が帯状に析出している。帯状の析出領域は繊維本来の構造欠陥を示すものとみられ、右側の線状析出物は微小クラックなどの存在を示している。このようなクラックは、渡来品にはほとんど観察されない。右側の二つの矢印の部分は木綿繊維に大きなクラックが入って、表面部分が剥離したものである。大きなクラックは矢印 H で示す比較的大きな析出粒子が線状に並んでいる場所に近く、この部分の繊維構造がここを境にして内外部で変化しているものとみられる。このように、和唐棧に用いられた木綿は構造自体が海外産より不均一であることと、線状析出物を生ずるようなクラックが入りやすい低品質のものとみなされる。このことは、和唐棧と渡来唐棧の木綿の産地の違い、品種の違い、糸にするときの機械的な応力の影響に関する違いなどを示している。これについては、観察試料の数を増やすなど引き続き検討を進めている。

3.8 繊維内部の透過電子顕微鏡観察

析出粒子と繊維構造との関係などの詳細を調べるために、

透過電子顕微鏡で観察した。代表的な低倍率の透過電子顕微鏡像を Fig. 12 に示す。一つの方向に並んだ多数の粒子が観察される。この粒子が分散している領域から得られた電子回折図形は不明瞭なリングになっている。観察された析出物の寸法から考えると、明瞭なリングになると思われる。しかし、得られた電子回折図形はかなり拡散しており、実際の結晶寸法は Fig. 12 で観察されるものより非常に小さいと考えられる。主なリングの中心距離から面間隔を求めると、約 0.34 nm および 0.63 nm である。これは、単斜晶 Pb_2CrO_5 の (310) および (200) の面間隔にはほぼ一致する⁸⁾。この結果と前述の EDS などの結果から、前報⁴⁾の渡来橙色唐棧糸と同様に木綿繊維中には単斜晶 Pb_2CrO_5 が存在する。

繊維内部組織では、矢印 I で示すような析出物とみなされる針状粒子像が多数観察され、これらの粒子の寸法は長さ 100~300 nm、幅 20~50 nm である。針状粒子の析出にあたっては、前述のように配向性を導く構造的要因が繊維中にあるものと考えられる。針状粒子 I および析出物周辺のマトリックス領域 J の代表的な EDS スペクトルを Fig. 13 に示す。針状微粒子からは木綿に由来する元素の他、染色に関係する Pb および Cr が検出された。Pb と Cr の mol 濃度比は約 2 : 1 であり、Fig. 6 で示した EDS の結果と一致する。したがって、針状粒子は Pb_2CrO_5 である。また、マトリックス領域 J から微量の Pb および Cr が検出された。これらは、マトリックスに固溶する Pb および Cr と考えられる。

また、和唐棧には針状粒子の周囲に矢印 K で示すような小さな空隙が多数みられる。この空隙部分を満たすような優先析出がみられないが、全てが粒子の近くに存在するので、析出物の核形成に関与していることも考えられる。このような空隙は渡来品にも観察されたが、極めて少なかった。このことから、和唐棧は前述したようなクラックあるいは空隙などの欠陥の多い木綿であるという。

上述の Fig. 13 中の針状粒子領域からは明瞭な電子回折図形が得られなかったため、結晶格子像を撮影し、これをフー

Fig. 12 Transmission electron micrograph of orange fiber used in Japanese touzan fabric and electron diffraction pattern.

Fig. 13 EDS spectra of precipitate (I) and matrix (J) areas shown in Fig. 12.

リエ変換法により解析した。Fig. 14 に針状粒子部の代表的な格子像と格子像から得られたフーリエ変換による電子回折図形を示す。格子像で得られた粒子の寸法は5～10 nm で非常に小さく、格子の方向はランダムである。これらのナノ粒子の集合したものが Fig. 13 で示した針状の析出物である。低倍率では比較的大きな針状粒子に見えるが、粒子が微細なナノ結晶であるため、電子回折が不明瞭になっているものとみられる。得られた電子回折図形の斑点は全て同じ面間隔であるが方位は異なり、観察された格子像と一致する。これらの斑点は単斜晶 Pb_2CrO_5 結晶⁸⁾の(310)面に一致した。

3.9 繊維中の析出機構

前述のように、木綿繊維中に生じた Pb_2CrO_5 微結晶は低倍率の TEM 像では針状の粒子として観察された。しかし、その格子像を観察すると、多数のナノ粒子の集合体からなり、その方位はランダムである。したがって、繊維中の特定の場所にこれらのナノ粒子が核形成して5～10 nm の大きさに成長し、これらの集合体が針状に観察されるものと考えられる。通常、合金中に析出する結晶は単結晶であり、このようなナノ粒子が集合し、全体として針状の形状を示すような

ことは一般的ではない。

有機物繊維中の無機化合物の析出現象については従来の研究がみられないので、不明な点が多い。ここでは、前述のナノ結晶の観察結果からの類推として、析出物形成過程に関する可能と思われる初歩的なモデルを提案する。前報でも述べたように、木綿繊維はセルロースの長鎖が規則的に配列した結晶領域と無秩序なアモルファス領域からなると考えられている⁹⁾。しかし、木綿の結晶領域とアモルファス領域の区別については実験的に明らかにされていない。一般的には、染料分子がある大きさを持つため、セルロース分子鎖の並び方がランダムで間隙が広い非晶質領域に浸透しやすい、といわれている⁹⁾。したがって、染色は非晶質領域の分布状態などに大きく影響される。そこで、この単純なモデルとして、Fig. 15(a)で示すように結晶領域中にアモルファス領域が存在する構造を考える。

染色は、主に4つの過程を経て進む。①染浴から繊維表面への染料の吸着、②繊維表面から内部への染料の浸入、③繊維表面近傍から内部への拡散、④繊維内部での染料の定着反応である¹⁰⁾。木綿繊維を酢酸鉛中に浸漬すると、前報³⁾で述べたように、酢酸鉛水溶液中の Pb イオンが繊維表面に吸

Fig. 14 Typical lattice image of precipitates shown in Fig. 12 and Fourier-transformed diffraction pattern obtained from lattice image.

Fig. 15 Possible processes of Pb_2CrO_5 precipitate formation: (a) fiber model, (b) diffused Pb species, (c) diffused Cr species, (d) formed Pb_2CrO_5 precipitates, and (e) uniformly diffused Pb and Cr species.

着され、次に、Pb イオンが繊維中に進入し、繊維内部へと拡散する。この拡散から析出物形成の過程として、次のふたつが考えられる。

ひとつは Fig. 15(b) で示すように、まず、酢酸鉛溶液の Pb イオンが欠陥あるいは間隙の広いアモルファス領域に優先的に侵入する場合である。次にクロム酸カリウム溶液中に繊維を浸漬すると、Fig. 15(c) で示すように、Pb イオンと同様に Cr イオンもアモルファス領域に優先的に侵入すると考える。アモルファス領域に集まった Pb および Cr イオンは各所で Pb_2CrO_5 の核を形成し、これらが成長して Fig. 15(d) で示すようにナノ粒子になる。アモルファス中で核形成し成長した Pb_2CrO_5 はマトリックスがアモルファスなために特定の方向に成長することはなく、それぞれ任意の方向をとる。アモルファス領域が Fig. 12 で観察された細長い粒子のような領域であれば、多数のナノ粒子が析出した集合体は低倍率の TEM 像では針状の析出物のように観察される。ただし、 Pb_2CrO_5 を形成するには酸素原子もアモルファス領域に集まることが必要であり、O イオンは水溶液である H_2O から供給されていると思われる。もし、このような過程で析出物の集合体が形成されるならば、針状の析出物は繊維の

アモルファス領域を示していることになり、木綿繊維の構造を解明する手がかりになる。

他の考えられる可能な析出過程としては、Fig. 15(e) で示すように繊維中の結晶およびアモルファス領域に同じように Pb および Cr イオンが侵入し、これらが Pb_2CrO_5 として核形成し成長する過程で間隙の広いアモルファス領域に集まり、(d) のように見かけ上針状の化合物領域を形成するものである。これは溶体化処理した合金の時効過程における粒界等への優先析出と同様な考え方であるが、時効とは異なり、溶体化と析出が区別されない連続した反応過程になる。

以上は低倍率での析出物の形状と格子像観察の結果から考えた析出モデルであるが、水溶液中の化学反応で生ずるクロム酸鉛化合物の反応は式(1)で示される。

この反応が繊維中で起こっているのか、あるいは遊離した Pb, Cr および O イオンが直接的に反応するかは不明である。酢酸鉛などの Pb イオンなどより大きな分子が繊維中に進入するのであれば、間隙の広いアモルファス領域に優先的に集まることが推定される。

繊維中のクラック部分への優先析出も間隙の広い領域に進入した Pb および Cr イオン(あるいは酢酸鉛などの分子)の反応によるものと考えられる。Fig. 12 の透過電子顕微鏡像で示したように、針状粒子の周囲には空洞が存在し、これも Pb_2CrO_5 の優先析出を促す大きな要因になっていると考えられる。一般の合金でも結晶粒界、転位線、ボイド等の欠陥への優先析出はよく観察される現象である。転位線への微細粒子の析出では、低倍率で観察すると針状の析出物にみえることもある。したがって、析出形態的には欠陥への微粒子の優先析出と同様な現象とみなされる。ただし、合金のような固溶体からの溶質原子の分離ではなく、マトリックスが複雑な構造を有する有機繊維であり、また、上記のような化学反応を伴うものであるため、今後、さらに詳細な機構の検討が必要である。

次に、本研究で用いた橙色糸は前述のように塩基性クロム酸鉛 Pb_2CrO_5 で染められている。文献 11)によれば、橙色染色法はアルカリ性にした酢酸鉛溶液に糸を浸漬させ、その後、363 K (90°C)以上のクロム酸カリウム水溶液中に浸漬する方法で行う。

溶液中における黄色の PbCrO_4 の生成と橙色の Pb_2CrO_5 の生成との間には、可逆性があることが知られており¹²⁾、このときの化学平衡は温度、濃度および pH に支配される。本試料では Pb_2CrO_5 が検出されており、363 K (90°C)以上の高温で処理されるとともに、上述の pH 条件などの調整も行ったとみられる。 Pb_2CrO_5 の生成には、組成比から PbCrO_4 に対して 2 倍量の Pb を必要とする。繊維表面から浸入してきた Cr の量が十分であれば Pb_2CrO_5 が生成されるので、繊維の Pb および Cr イオンの溶解度限、クロム酸カリウム水溶液中への浸漬時間なども重要な条件であろう。これらの反応の解明については、別途モデル実験を進めている。

本試料は布の繊維構造、繊維の欠陥などから、国産糸あるいは渡来唐棧とは異なる産地の糸を使ったもの推定される。産地の判定には DNA 分析などの解析が必要であり、今後検討する計画である。

4. 結 言

江戸時代後期の国産唐棧布に用いられた橙色染色剤の繊維内分布と微細構造について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 橙色糸の吸収端は、渡来品および国産品ともに波長 590 nm (2.1 eV) と 720 nm (1.7 eV) にみられるが、分光反射率は国産品の方が低く色味が濃い。

(2) X 線 CT 像により、金属元素を含む橙色糸が明瞭に観察され、布および糸の形状、繊維構造、密度分布などが明らかになった。

(3) EDS より橙色糸繊維表面からは、木綿繊維由来の Ca 元素等のほかに、Pb および Cr が検出され、Pb/Cr 比は約 2 であった。

(4) X 線回折では Pb_2CrO_5 が検出された。

(5) 繊維表面の厚さは 0.1~0.2 μm の Pb_2CrO_5 層で覆われている。

(6) SEM で観察した繊維断面には長さ 100~500 nm、幅 50~80 nm の微細な針状粒子がみられ、繊維の外周に沿って同心円状に分布しているが、クラック等の欠陥への優先析出、無析出物領域など、繊維構造に由来する粒子分布がみられた。

(7) 和唐棧は、渡来唐棧に比べるとクラック等の大きな欠陥への析出が観察され、渡来品より低品質の木綿である。

(8) 透過型電子顕微鏡によって繊維内に観察された針状粒子は、長さが 100~300 nm、幅が 20~50 nm で単斜晶 Pb_2CrO_5 結晶である。

(9) 針状粒子は 5~10 nm のナノ結晶の集合体からなり、結晶の方向はランダムである。

(10) ナノ結晶の集合体からなる針状粒子の形成機構として、アモルファス領域で優先的に核形成し成長するモデルを提案した。

ナノ結晶の核形成と成長、これに関連した繊維の構造などについては未解決なことが多く、今後モデル実験なども含めて詳細な解析を進める計画である。

本研究の一部は文部科学省科学研究費(No. 20-7346 特別研究員奨励費)、出光文化福祉財団研究助成金および科学研究費(No. 18650260 文化財:萌芽)による。また、本研究を進めるにあたり、X 線 CT では(株)リガクの澤野成民氏ならびに濱中功氏に、観察試料のスパッターエッチングおよび TEM 観察には、(株)日立ハイテクノロジーズ多持隆一郎氏、許斐麻美氏、宮木充史氏、佐藤岳志氏ならびに奥島浩久氏にご支援を戴いた。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) N. Sugioka and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 863-867.
- 2) N. Sugioka and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 238-243.
- 3) N. Sugioka and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 462-468.
- 4) N. Sugioka and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 857-861.
- 5) *Zoutei Seiyon-Sensyokuhou, the first volume*, (Tokyohu Kangyokuka, 1881) p. 25.
- 6) Shoumei Gakkai: *Hikari no Keisoku Manual*, (Nihon Rikou Shuppan-sha, 2003) p. 432.
- 7) JCPDS card No. 50-2241.
- 8) JCPDS card No. 29-0768.
- 9) The Textile Machinery Society of Japan: *Sen'i Kougaku (I) Sen'i no Kagaku to Kurashi*, (The Textile Machinery Society of Japan 2001) pp. 160-163.
- 10) Sen'i Gakkai: *Yasashii Sen'i no Kisochishiki*, (Nikkan Kogyo Shinbun-sha, 2004) p. 119.
- 11) Ed. by G. Yamaguchi et. al: *Kagakudaijiten 2*, (Kyouritsu shuppan-sha) pp. 6-7.
- 12) Ed. by R. J. Gettens and G. L. Stout: *Painting Materials*, (Bijyutsu Shuppan-sha) p. 101.