計測(測定)講座 (第X講)

色材, 76 [11], 445-451 (2003)

固体色素の色をはかる

前嶋満洲彦*

1. はじめに

われわれが物体の色を知覚したり議論するとき、対象となるものは色素そのものであったり、それらによって着色されたものを間接的に粉末の色として扱っている。粉末状で色を発現する材料は一般的には色素と呼ばれており無機と有機の素材に分類され、有機素材はさらに染料と顔料がある。

染料は分子状で着色にあずかり、粉末で色の議論の対象になることは少ないので、本編では顔料を主体として色をはかる内容になることをはじめにお断りする。

色を測定し議論するためには、色を定義しなければならない。

色は、辞林によれば、「光による視神経の刺激が脳の視覚中枢に伝えられて生ずる感覚。色相、明度、彩度の三属性によって表される」と定義されている。

ニュートンが、プリズムにより太陽光の分光実験で7色のスペクトルを発見した時点から、色の研究が急速に発展した。

私達は太陽光などさまざまな光源から出る光を直接捉えたり、物体に照射された光の反射、透過光を捉えて物体に色を感じている。

光は電磁波であり、380～800 nmの波長帯のスペクトルを私達は色として感知するので、可視(光)領域と呼んでいる。

物質に色がつくためには可視領域に光吸収帯をもっているか、またはすそを引いていなければならない。このときに感知された光の色と、物体が吸収する色とは補色の関係にあり、表-1のようにならわされる。

物質の発色は、可視光だけでなく紫外光から赤外光までの吸収

により起きる現象であるが、われわれが色として感知するのは可視光を吸収する色素に限られ、それらのうち粉末として扱われているものはほとんど顔料類である。

色には無彩色と有彩色があり、無彩色の代表的なものはカーボンブラックと酸化チタンであるが、ほとんどの光を吸収してしまうカーボンブラックが黒色を呈するのに対し、ほとんどの光を反射する酸化チタンは白色の呈色を示す。

有彩色顔料(色素)の発色は、可視光部分の吸収により電子が励起することで起こるが、無機顔料の形態は酸化物、金属塩または金属錯体であり、不飽和 d 核軌道上の電子遷移によるもので、詳細ははぶくが配位子場吸収帯により発色するものにコバルトブルー、クロムグリーンがあり、電子移動吸収帯によるものには、黄鉛、群青、紺青がある。また、有彩色酸化物顔料のひとつの酸化鉄は、黄、橙、赤、茶、黒と多彩な色域の製品をもっている。

いっぽう、有機顔料(染料も含め)は、 π 電子含有化合物の $n \rightarrow \pi^*$ および、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移によるもので、分子内電荷移動型(ドナー-アクセプター型)のアゾ系色素、ポリエン系、シアニン系などに大別される。これらは一般的には発色団とも呼ばれ、さらに電子軌道エネルギー準位を変える置換基類(助色団)により、固有の色調の色素が得られる。有機色素は、 π 電子による共鳴理論の出現により色と化学構造の関係が明確化して、多数の色素の発明につながった。続いて分子軌道法(MO法)の確立により色素の吸収スペクトルを量子論で説明が可能になったことから、色を理論的に数値化して予測できるようになり、さらにコンピュータの進歩による演算速度の飛躍的高速化と、PPP(Pariser-Parr-Pople)MO法の出現により、目的とする色素の合成を計算により設計できるようになった。

さて、辞林による定義のように、色とは人間の視覚つまり感覚にもとづいて理解されるものなので、われわれがいろいろな色を表現するときには十人十色というくらい違いがあらわれるので、色を表現し議論するためには、客観化が絶対的に必要である。とくに、工業製品として扱われる場合には、必須の条件となる。

物体の色を数値化するための物差しとして、分光スペクトルが

表-1 吸収光と補色

波長範囲(nm)	吸収光	補色
400～435	青紫	黄緑
435～480	青	黄
480～490	緑青	橙
490～500	青緑	赤
500～560	緑	紫赤
560～630	橙	緑青
630～780	赤(紫赤)	緑

平成 15.9.22 受理
Color Detection for Coloring Substance
Masuhiko MAEJIMA

*東洋インキ製造株式会社 化成品事業部
東京都中央区京橋 2-3-13 (〒104-8277)

〔氏名〕 まえじま ますひこ
〔現職〕 東洋インキ製造(株)化成品事業部
〔趣味〕 シンビジューム栽培、釣り
〔経歴〕 1965年新潟大学工学部応用化学科卒
同年東洋インキ製造(株)入社し、有機顔料の研究開発に従事
その後研究統括本部企画部、海外駐在を経て 2002年1月より現職。

用いられる。人の視細胞の光の三原色である赤、緑、青に対する感度スペクトルを図-1¹⁾に、CIE (国際照明委員会) が1931年に標準観測者の感度 (2度視野) から、1964年に補助標準観測者の感度 (10度視野) からそれぞれ定義されたスペクトルの三刺激値 (等色関数) を図-2に示した。

色は白、黒などの無彩色と赤、緑、青などの有彩色に分類でき、また赤み、黄みなどの色みを示す色相 (有彩色に特有の表現で、無彩色にはない)、明るさの度合いをあらわす明度 (もっとも明るい白と、もっとも暗い黒の間に全ての色が分布する)、有彩色の色相のあらわれ方を示す彩度が用いられるが、この三要素

図-1 赤、緑、青の3刺激をあらわした等色関数

図-2 2度視野および10度視野等色関数の値

を冒頭にも述べた色の三属性という。三属性のうちの、明度と彩度を総合して色調と表現し、色の明暗とか色の強弱などにかかわる状態をさす。

色を正確にあらわすのに XYZ 表色系²⁾ が用いられ、CIE 標準表色系として表色系の基礎となっている。三刺激値の X , Y , Z を明度 (Y) と、色度 x , y に変換し、横軸方向の x と、縦軸方向の y による色度図 (xy 色度図: 図-3) ですべての色が色度座標としてあらわされる。

いっぽう、色を色相 (H)、明度 (V)、彩度 (C) であらわしたマンセル表色系があり、色立体として外周に色相、縦軸に明度、横軸に彩度を配置して数値化される。そのほかにも表色についていろいろな方法が提案され、規格化されている。

また、一例として顔料の色を分光光度計で測定して得られた分光反射率曲線を図-4-a, b に示す。

図-4-a の2と、図-4-b の4は、同一化合物の結晶形違いによる色調依存である。

彩色物体を見たり、表現する場合には、前述の色そのものだけでなく、色の見え具合に大きく影響する光沢も重要な因子であ

図-3 2度視野および10度視野に対する色度図

図-4 a, b 各種顔料の分光反射率曲線
a : 1. P. R. 48 : 2. P. V. 19 (Red)
b : 3. P. B. 15 : 3. 4. P. V. 19 (Violet)

り、これらがあいまって全体の色感としてわれわれは知覚しており、光沢測定は色に対する重要な情報を得ることになる。

色素あるいは彩色粉体は、粉体として存在はするがそのままでは色がはかられることはまれで、かつ粉末で見た色と実質上われわれが目にする色とは大きな違いを感じる。通常は塗布などのなんらかの形に彩色された状態で計測することで、粉体の色と規定している。

物理量としての色の測定すなわち測色には、分光測色法と三刺激値直読法があり、それぞれ分光色彩計、光電型色彩計が用いられる。また、光沢測定には、光沢計が用いられる。

2. 色をはかる

橋本³⁾らは、遷移金属リン酸塩系無機顔料研究で興味ある報告

を行っている。図-5は、 KCoPO_4 （あざやかな青色、 $\lambda_c: 573 \text{ nm}$, $\text{Pe}: 46\%$ ）の水熱処理時間、温度、添加物など、水熱処理条件を変え、数種類の粒子形態の色素を得た際の、分光反射率曲線である。また、リン酸コバルト系顔料の発色と、コバルトの配位状態との関係を、図-6、-7、-8のように示した。図-6は、 Co^{2+} イオンが6配位の化合物の、図-7は5および6配位の、図-8は4配位のリン酸コバルトの分光反射率曲線である。コバルトは、典型的な遷移金属であり、色調は配位状態に大きく依存している（図-6、-7、-8）だけでなく、図-5のように粒子の形態の影響も大きいことがわかる。

いっぽう、水口⁴⁾らは、水素結合系顔料である、インジゴ、キナクリドン (QA)、ピロロピロール (DPP) の分子レベルと粒子状（集合体レベル）での吸収スペクトルの違いに着目して、詳細に検討した。それぞれの遷移モーメントの方向は図-9のよう

図-5 粒子形態の異なる KCoPO_4 の分光反射率曲線
A 棒状晶($10\text{--}20\mu\text{m}$), B デンドライト晶($10\mu\text{m}$), C 板状晶($5\text{--}20\mu\text{m}$), D 粒状晶($5\text{--}7\mu\text{m}$), E 粒状晶($2\text{--}4\mu\text{m}$)

図-7 5および6配位 Co^{2+} イオンをもつリン酸コバルトの分光反射率曲線
(1) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, (2) $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

図-6 6配位 Co^{2+} イオンをもつリン酸コバルトの分光反射率曲線
(1) $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{CoHPO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{KCoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (5) LiCoPO_4

図-8 4配位 Co^{2+} イオンをもつリン酸コバルトの分光反射率曲線
(1) h-NaCoPO_4 , (2) KCoPO_4 , (3) $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{NaCoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

図-9 Molecular structures : (a) indigo, (b) quinacridone (QA), and (C) diketopyrrolopyrrole (DPP).
The dotted lines denote the direction of the transition dipole.

図-10 Solution spectrum of indigo in DMSO and solid-state spectrum of evaporated indigo. The spectral shift upon crystallization amounts to about $1,100\text{ cm}^{-1}$

図-11 Solution spectrum of QA in DMSO and solid-state spectrum of evaporated QA. The spectral shift upon crystallization amounts to about $1,600\text{ cm}^{-1}$

に示され、インジゴが水素結合の方向と交差している（長軸方向にある）のに対して、QA と DPP は分子間水素結合に沿った方向（短軸方向にある）である。これらのジメチルスルフォキシド（DMSO）溶液と、蒸着膜の可視吸光スペクトルは、以下に示した図-10、-11、-12 のように得られ、インジゴの溶液の吸収極大は 616 nm 近傍にあって青に着色している。しかし、QA と DPP については、溶液の極大吸収スペクトルは、QA が 515 nm 、DPP が 500 nm 近傍にあるため、黄色にうすく呈色すると考えられている。

また、蒸着の際の結晶化にともなって起きる吸収スペクトルの長波長シフトは、インジゴが 1100 cm^{-1} 、QA と DPP がそれぞれ 1400 cm^{-1} 、 1500 cm^{-1} となり、インジゴは QA や DPP にくらべるとかなり小さい結果を得ている。

このような長波長シフトは、分子の形態に近い DMSO の希薄溶液から集合体を形成した固体状態への移行にともなう分子間相互作用のためであり、この作用は分子の配列状態が遷移モーメントの相互作用によって起こり、QA や DPP が典型的な“Head-to-tail”型結晶を形成するのに対し、インジゴはこのような配置を取らないため長波長シフトも小さいと結論した。

J. Jakopark と R. Twinning は⁵⁾、ポリプロピレン射出成型時の着色物の色変化を品質管理に適用することを目的に、有機およ

図-12 Solution spectrum of DPP in DMSO and solid-state spectrum of evaporated DPP. The spectral shift upon crystallization amounts to about $1,500\text{ cm}^{-1}$

び無機顔料それぞれ 11 種につき調査した。射出成型は高温でおこなわれるためカラーシフトが起こり、着色物の色が意図したものであるかを判断することがむずかしい。実際の成型現場では空冷によっているが、実験では着色物を水冷する条件も取り入れて

検討し、それらの結果にもとづき、彼らは以下の結論を導いた。

無機顔料は一般的に規定色へのもどりが早く、20—30分で安定化した。ただし、モリブデンオレンジ (PR 104) など2種はもどりが遅く、マストーン安定化に40—50分を要した。

いっぽう、有機顔料はもどりが遅く、安定化にはほぼ45—60分を要し、フタロシアニン以外の顔料では共通して、冷却する過程で色相が暗色に変わる傾向を示した。また、成型物は定常的には空冷のみだが、水冷しても規定の色に安定化する時間が早まることはなく、数種類の顔料は安定状態の規定色にはもどらなかったため、混合使用する場合の調色はむずかしいだろうと、考察している。

彼らの実験例を図-13, -14に示す。

近年、自動車、スポーツ用品、携帯電話、化粧品などの塗装や着色分野で、従来にはない意匠性を発揮する色材の用途が拡大している。この用途で使用する材料は、一般色材とは異なり光の干渉を利用して発色する仕組みを取っている。

自然界には昆虫や、鳥の羽根、シャボン玉など、この仕組みでさまざまな色を観察することができるが、この現象を人工的に作り出したものが、光干渉色材と呼ばれている。

たとえば、厚さ $1\mu\text{m}$ の中心のAl反射層の両側を誘電性スペーサーで挟み、さらに最外層を半透明光吸収層にした板状材料⁶⁾を使って、塗装およびプラスチックに着色すると、図-15⁶⁾のように色調が変化すると説明されている。

干渉作用の効果を狙った材料では、二酸化チタン被覆雲母が知

図-13 フタロシアニンプルーの変色履歴

図-14 ジアリライドイエロー (PY 83) の変色履歴

図-15 Color Travel of Chroma Flair® Pigment Cyan/Purple 230

表-2 Total color change (ΔE) in tested pigments exposed to UVA in an accelerated weathering tester (AWT) for selected time periods, and also exposed to sunlight in a window test (WT) for one month

	ΔE AWT 15 min	ΔE AWT 60 min	ΔE AWT 25 h	ΔE AWT 1 month
Bismuth oxychloride	6.4	22.9	27.5	5.9
Interference blue metal-oxide-coated mica pigment	3.4	3.6	4.5	3.8
Interference green metal-oxide-coated mica pigment	1.2	1.9	4.8	5.0
Ultramarine blue	0.7	1.7	4.4	2.8
Iron oxides (cosmetic black)	0.1	0.4	0.4	0.1
Iron blue (ferric ammonium ferrocyanide)	0.2	0.4	0.3	0.6
FD&C Yellow No.5 Aluminum Lake	0.5	0.9	6.4	6.4
D&C Red No.7 Calcium Lake	0.2	0.4	2.4	2.5
Carmines	0.3	0.5	4.1	5.3

図-16 還元された二酸化チタン被覆雲母に二酸化チタンを再被覆した粉末の反射率スペクトル

(1)未還元二酸化チタン被覆雲母 (TiO₂/mica : 57/43); (2)還元二酸化チタン被覆雲母 (1.5 wt % 金属チタニウムで還元, 800°C); (3)(2)の還元二酸化チタン被覆雲母に二酸化チタンを再被覆 (TiO₂/mica : 69/31) (4) 同 TiO₂/mica : 74/26; (5) 同 TiO₂/mica : 76/24; (6) 同 TiO₂/mica : 78/22

図-17 太陽光と照射用 UV 光

られており、木村⁷⁾によれば二酸化チタンの一部を黒色の低次酸化チタンに還元すると、拡散反射光が減少して干渉光により鮮やかに発色する材料が得られるとされている。

図-16⁷⁾は、還元後に新たに膜厚を制御した二酸化チタン層を再被覆して作った二酸化チタン被覆雲母の例で、干渉作用により任意の色調の材料を得ている。

観点を変え、はかる装置の例をあげよう。化粧品業界では色材の耐光性を、窓際に置いた材料への間接的太陽光照射による変退色で判定するのが一般的ようである。

Aucar ら⁸⁾は、QUV による促進試験が太陽光照射法の代替が可能であるかを検討した。

図-17⁸⁾は UV 光と太陽光との関係で、促進試験と太陽光照射結果は表-2⁸⁾に示され、概ね QUV 法が適用できるとしている。

3. おわりに

工業製品はなんらかの形で着色されることが多く、色の測定は製品の良し悪しを決める要素としての意味合いをもつ。

長年にわたって有機顔料の開発に携わってきたが、その基本は

色 (新しい色素) と使い勝手をいかに両立させるかであった。

今回の命題である「固体色素の色をはかる」ことは色素設計の基本であり、開発された製品は求められる機能の一項として、色をはかられたうえで上市されている。

最近では、カラーフィルター用材料など、極限まで色純度を高めたものや高コントラスト化したものが求められるようになったり、意匠性を重視した光干渉材料など、機能性も重要な開発要素に加わった。

取り上げた内容は、「色をはかる」として十分とはいえないが、諸賢の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 顔料の辞典, 朝倉書店, 2000 年, 色材工学ハンドブック, 朝倉書店, 1989 年など
- 2) JIS-Z 8701, JIS-Z 8721 など
- 3) 橋本和明, 戸田善朝: 顔料, 42[1], 1998.
- 4) 水口仁, 遠藤彩映, 松本真: 日本画像学会誌, 39[2], 2000.
- 5) J. JAKOPAK, R. TWINING & R.A. CHARVAT: Annual Conf. of SPE Color & Appearance, P 157-196, 1998.
- 6) B. PARKER: 9th. International Conf. On Additives, 2000, P 341-347
- 7) 木村 朝: 色材協会誌, 74[6], 294-297, 2000.
- 8) B. AUKER & G. UZUNIAN: Allured's Cosmetics & Toiletries, 114[10], 51-54, 1999.