

氏名	かねだ さとし 兼田 諭
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第708号
学位授与の日付	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 先端フアイブ科学専攻
学位論文題目	超臨界二酸化炭素による工芸品の保存修復に関するモデル的研究
審査委員	(主査)准教授 奥林里子 教授 鋤柄佐千子 教授 浦川 宏 教授 木村照夫

論文内容の要旨

本論文では、硫酸による酸劣化がすすむ酸性紙に対し、超臨界二酸化炭素を用いた脱酸処理(第2章)及び、酸化鉄によるさび染みが付着した綿、絹布帛に対し、極性の低い有機溶媒を用いたさび染み除去(第3章)、繊維強度劣化の抑制のため超臨界二酸化炭素を用いたさび染み除去(第4章)、それらの結果を踏まえ、天然染料で染色された布帛に及ぼす還元処理の影響の検討(第5章)など、超臨界二酸化炭素を用いた非破壊の保存修復処理法の確立を試みた。以下に、各章で得られた知見を要約する。

酸性紙の劣化はインク染み防止のための硫酸アルミが空気中の水と反応して生成される硫酸が原因である。そこで、第2章では、超臨界二酸化炭素中で有機アルカリを用いて酸性紙中の硫酸を中和する方法を検討した。脱酸処理による紙の色の変化や引っ張り強度など紙の物理的性質について、従来の脱酸処理法として用いられている気相法や液相法と比較した結果、有機アミンの中で、炭素鎖が長く超臨界二酸化炭素への溶解性が高いトリエチルアミンは脱酸処理速度に優れ、ヒドロキシル基を多く持ち酸性紙との親和性の高いトリエタノールアミンは脱酸処理の持続性に優れていた。また、この2つのアミンの混合液を用いることで、両方の特徴をあわせ持つ脱酸処理剤として用いることができた。さらに、有機アミンの超臨界二酸化炭素への溶解性を向上させるため添加した共溶媒中でも、酢酸エチルを用いると印字されたインク染みを抑制することができた。

第3章では、繊維劣化のない処理を目的とする超臨界二酸化炭素処理の準備実験として、性質の似た常圧ヘキサンを用いた液相法による天然繊維布帛からのさび染み除去を検討した。その結果、カルボキシル基を有し繊維との親和性が高く、チオール類の中でも、ジスルフィド架橋を作りe⁻を生成する還元剤チオグリコール酸(TGA)を用いると、有機アルカリの添加なしに、繊維の表面だけでなく内部のさび染みまで除去されることが分かった。しかし、従来の水系での還元処理よりは繊維劣化は抑えられるものの、TGA処理により繊維強度が低下することが分かった。

第4章では、第3章の結果を受け、超臨界二酸化炭素と還元剤及び共溶媒を利用することで、繊維を劣化させないで付着したさび染みの除去法の確立を試みた。その上で、還元剤の種類、処理法、共溶媒の種類、超臨界二酸化炭素の条件が、布帛上に人工的に調製したさび染みの除去へ

およぼす影響について検討した。結果、第 3 章と同じく繊維との親和性が高い TGA を用いると、共溶媒に酢酸エチルを使用することで超臨界二酸化炭素中もおおむねさび染みは除去された。また、バッチ処理後に CO₂ と共溶媒を流す連続処理を組み合わせるバッチ/洗浄法ではさび染みの再付着を抑えることができた。更に、鉄さび付着綿布および絹布を、TGA とラウリン酸を含む超臨界二酸化炭素中で処理することで、繊維内部にまで染みこんだ鉄さびを完全に除去することが出来た。この超臨界二酸化炭素を用いる処理法では、従来の浸漬法に比べて少量の還元剤でさび染み除去が可能のため、繊維の強度を低下させることがなかった。

第 5 章では、ここまでの検討を踏まえ、実際に天然染料で染色された布帛に対して、これまで行った還元処理を行うことで、さび染み除去処理が布帛上の染料にどのような影響を及ぼすかを確認し、本研究の目的である工芸染織品の洗浄が可能であることを確かめた。結果、従来法であるシュウ酸水溶液、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液、同じチオール類を用いた TGA/ヘキサン、チオグリコール酸エチル/ヘキサンへの浸漬法と比べ、TGA によるバッチ/洗浄法を行った色差は、すべての染織品でも色の退色は抑えられた。しかし、溶媒を用いる浸漬法よりは程度が小さかったものの、色素も媒染剤として用いられた金属も脱落し、藍染色、鉄および銅媒染による桜樹皮染色以外の染料で染色した布帛では顕著に退色した。強度においても処理することで 2 割足らずほど低下した。この結果から、更なる還元剤の選定が求められる。

本研究で得られた、超臨界二酸化炭素中でのアルカリバッファの注入法、水性の汚染であるさび染みの抽出除去法は、新たな非破壊による工芸品の保存修復法の確立の技術基盤と考えられる。また、様々な物質の注入、抽出法の確立においても適用性があり、超臨界二酸化炭素を用いた染色などの様々な分野での応用が期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文では、有機アルカリを溶解した超臨界二酸化炭素(scCO₂)による酸性紙の脱酸処理を検討し、scCO₂ への溶解性が高いトリエチルアミンと、紙との親和性が高いトリエタノールアミンの混合アルカリ、さらに scCO₂ への有機アルカリの溶解性を向上する溶媒を選択することで、印刷酸性紙は黄変やインク滲みなく迅速に脱酸処理され、処理された紙は経時劣化が抑えられることを見出した。さらに、還元剤を溶解した scCO₂ による白布上のさび染み除去を検討したところ、繊維との親和性が高い還元剤チオグリコール酸、界面活性剤であるラウリン酸および添加溶媒を含む scCO₂ で処理し、さらに同溶媒を含む二酸化炭素でリンスすることで、従来の水系処理に比べ繊維の強度低下を抑えながら、繊維内部にまで染みこんだ鉄さびを完全に除去することが出来た。この結果を踏まえ、染織布上のさび染み除去を試みたところ、繊維劣化を抑えながらさび染みは除去されたが、布帛の染色に使用された媒染剤も還元されることで脱色が見られた。

本研究で得られた、scCO₂ での有機アルカリの注入、さび染みの還元除去法は、改善の余地はあるものの新たな非破壊による工芸品の保存修復法の確立の基盤技術となる画期的なものである。

本論文の内容は次の 3 報に報告されており、3 報すべて申請者を筆頭とするものである。

1. Satoshi Kaneda and Satoko Okubayashi., A Removal of Rust Stain from Silk and Cotton Fabrics Using Supercritical Carbon Dioxide, The 11th Asian Textile Conference

Program & Abstract (2011), 167 頁

2. 兼田諭, 鋤柄佐千子, 奥林里子, 超臨界二酸化炭素による酸性紙の脱酸処理, 繊維学会誌 Vol.68, No.10(2012), 265 頁~268 頁
3. 兼田諭, 鋤柄佐千子, 奥林里子, 超臨界二酸化炭素によるさび染みの除去, 繊維学会誌 Vol.69, No.12(2013), 235 頁~240 頁

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに学術的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。