

## [2008B1762] BL43IR 出土繊維文化財の劣化度の判断基準作成に関する研究

0018513 京都工芸繊維大学大学院 先端ファイブ科学専攻 赤田昌倫

0015474 独立行政法人文化財研究所奈良文化財研究所 客員教授 佐藤昌憲

0017586 奈良県立橿原考古学研究所 奥山誠義

### 1 はじめに

繊維文化財や染織品を取り扱う場合、繊維がどの程度劣化しているかを知ることは非常に重要なことである。一般に繊維の劣化を評価するには「曲げ」や「引っ張り」などの力学強度測定が一般的な方法である。しかしながらこの方法は文化財のような貴重かつ残存性が悪い繊維に対して測定することはできない。そのため、これまで繊維文化財の劣化状態の判断は目視によるものだけであり、同時に文化財の劣化状態の情報を得る方法が模索されてきた。著者らは文化財を中心とした劣化した絹繊維を FTIR で測定した場合、異なる劣化過程を経ても特徴的に変化する赤外スペクトルのピークが存在することに着目し、この変化を数値化して劣化基準の作成を行った。[1]本研究では特に絹の Amide 基のピークを構成する二次構成成分のピークが劣化によって変化する特性を利用し劣化によって発生した変化について検証した。

### 2 実験

絹の赤外スペクトルから劣化によって生じた変化を読み取る場合、それに必要な各種の要因を確認する必要がある。そこで、その基礎として現代参照品の精練絹糸を用いた劣化のシミュレーションとして強制劣化実験を行い、その段階的な変化に伴う赤外スペクトルの変化や、結晶化度の変化の解析方法などについて検証を行った。

#### 2.1 試料と実験方法

実験試料には、現代参照品の中から、京都工芸繊維大学付属農場産の精練絹糸を使用した。実験方法としては、1mol/l の HCl で pH3 に調整した水溶液に精練絹糸を 5 本 1 セットの試料とし、2 週間毎に試料採取を行った（最長時間：16 週間）。試料は水溶液中に静置し、劣化を促進させるために 70℃ に温度を保ちながら実験を行った。水溶液から取りだした試料は分析の前に 70℃ の恒温機内で 3 時間乾燥させ、水分の影響をできる限り除去したものをを用いた。この実験によって作成した試料について以後、強制劣化試料とした。

#### 2.2 分析方法

精練絹糸の単繊維を数本抜きだし FTIR による測定を行った。試料は繊維の向きがわかるように配置し、SPring8 Beamline43 IR を利用し、顕微赤外法で測定を行った。条件は Absorbance mode, 8cm<sup>-1</sup>, 512Scan とし、反射スペクトルによる測定とした。

### 3 実験結果と、強制劣化試料の赤外スペクトルについて

#### 3.1 強制劣化試料の赤外スペクトル

Fig.1 は強制劣化試料の FTIR スペクトルである。これらの赤外スペクトルを用いて様々な解析を行った。実験によって作成した強制劣化試料の赤外スペクトルに関してピークシフトについて検証を行った。その結果、現代参照品が 1660cm<sup>-1</sup> にピークが集中するのに対して、強制劣化試料では 1666cm<sup>-1</sup> にシフト

するもの、 $1656\text{cm}^{-1}$ にシフトするものが見られた。ピークシフトについての全体の傾向としては、実験開始してから2~4週間経過の間に、高波数側へピークシフトするものが見られるようになり、次に、実験開始から6~10週間で $1666\sim 1658\text{cm}^{-1}$ まで幅広いピークシフトが見られるようになった。10週間を経過した試料は $1662\sim 1656\text{cm}^{-1}$ までシフトするものが見られた。しかしながら、試料間のばらつきが多く、シフトする波数領域も $4\text{cm}^{-1}$ 前後とわずかな変化である試料が多いなど誤差の要因も多く、ピークシフトの解析だけでは二次構造の変化を明確に捉えることはできなかった。ただし、実験開始してからはばらくはピークが高波数側にシフトする傾向が見られ、特に $1666\text{cm}^{-1}$ は $\beta$  sheetに帰属するため、一部の試料では結晶化度の上昇などが考えられた。[2]

## 4 強制劣化試料の劣化度の評価方法算出について

### 4.1 結晶化度の算出方法について

劣化度の判断基準を作成するために、絹の結晶化度の算出を行った。結晶化度は結晶質と非晶質の比率を算出する方法であるため、結晶質と非晶質の増減について捉えることができる。また劣化による絹の変化を具体的な数値の変化「結晶化度」として表わすことができる。

結晶化度を算出する利点としては、結晶化度の変化と、絹の劣化との相関性が存在すれば、絹の劣化の指標として考えることができる点にある。また、他の赤外スペクトルにおけるピーク強度の値とどのような相関性を持つのかを検証することで、さらなる絹の劣化状態の把握にもつながると考えられる。絹の結晶化度はDSCなどの熱分析、XRD(X線回折)などからの算出が一般的だが、試料の量が少ない場合や、単繊維の結晶化度の測定が必要な場合FTIRによる算出が有効になってくる。

絹の結晶化度の算出には数例方法があり、Amide Iのピークを使用する方法[4]、Amide IIIのピークを使用する方法[5]、Amide Vを使用する方法が知られている[6]。どの方法も結晶質と非晶質に由来するピークの強度の比率として計測するという点で同じである。本研究ではAmide IとAmide IIIの結晶化度算出方法を用いた。

赤外スペクトルを使用した絹繊維の結晶化度の算出に関して

Amide I ではベースラインの補正を行い、

$$C(\text{crystallinity}) = I_{1615} / I_{1655}$$

の計算式で算出を行った。この中で $1615\text{cm}^{-1}$ は $\beta$  sheetに、 $1655\text{cm}^{-1}$ はamorphousに帰属する。

Amide III では、

$$C(\text{crystallinity}) = A_{1263} / (A_{1230} + A_{1263})$$

の計算式で算出を行った。この中で $1263\text{cm}^{-1}$ は $\beta$  sheetに、 $1230\text{cm}^{-1}$ はamorphousに帰属する。ただし、どちらの数値の方が結晶化度としてより適合しているのかについては更なる検証を要する。

### 4.2 強制劣化試料の結晶化度の変化について

Table.1は実験によって作成した強制劣化試料の、経時変化ごとの結晶化度とI Amide I/IIの数値表である。結晶化度はAmide IIIによる計算式を利用した。同時期に取り上げた試料によっても結晶化度のばらつきは大きいものの、実験開始してから2週間目の試料の平均値が44.1%なのに対して16週目の試料の結晶化度は46.3%と、経時変化によって結晶化度が上昇していくことがわかった。しかしながら、8週間経過するまで結晶化度は実験前の現代参照品の結晶化度44.8%よりも低い結果となっていることがわかった。これは、水溶液中に絹を浸したため、結晶質や微結晶領域などがamorphousに近い状態になったためなどが考えられる。

このように、経時変化(劣化)に伴って結晶化度が上昇することは確認できたが、強制劣化試料には現代参照品よりも低い結晶化度を示した結果や、様々な要因によって急激な結晶化度の上昇や低下などが考えられるため、結晶化度だけで劣化の評価を判断することはできないことがわかった。

### 4.3 FTIR を用いた絹の劣化指標の作成について

4.2 において、絹の結晶化度の変化について検証した結果、劣化による結晶化度の上昇傾向は確認できたが変化量が一定ではないことから、直接劣化指標となる数値にはならない。そこで、絹が劣化すると、赤外スペクトルにおいて Amide I, II のピーク強度が大きく変化することに着目し、さらに試料の劣化度を数値化するために Amide I と Amide II のピークトップの強度比を算出した。この方法ではまず Amide I, II の領域でベースライン補正を行い、それぞれのピークについて、吸収強度 0 からピークトップまでの垂線の値を強度とした。分析試料の劣化状態は多様であるが、Amide II のピーク強度低下に伴う Amide I とのピーク強度比の変化度が大きいという共通性を確認することができたため、この強度比を劣化の指標として用いることにした。強度比算出の数式(intensity Amide I / intensity Amide II)に関しては、以後、

$$(I \text{ Amide I} / II)$$

として表記する。

Fig.2 は I Amide I / II と、結晶化度の相関性のグラフである。Table.1 の数値から I Amide I / II のピーク強度比と結晶化度をプロットした結果、実験開始 2 週間目の試料(a)のプロット位置と 16 週目までの試料(i)のプロット位置を追跡すると経時変化によってプロット位置が右肩上がりのグラフとなることがわかった。Fig.3 は分析した試料全体をプロットしたものである。これを見ても、試料間の微妙な差はあるが、I Amide I / II のピーク強度比の上昇に伴って結晶化度が上昇する傾向が見て取れる。言い換えると両者の間には相関性が存在することがわかった。

## 5 考察

絹の二次構造を捉えるための赤外スペクトルからの情報抽出に関する既存の検証方法に対して、本論文では具体的な検証方法について強制劣化試料を作成し、段階的な変化を捉えながらそれを明確にした。

強制劣化試料は Amide I, II などのピーク強度の低下が発生しており、劣化が発生していると考えられた。Amide I, II のピーク強度は劣化に伴って低下するという点と、劣化によって結晶化度が上昇する傾向にある点を考慮し、この二つのパラメータについてプロットし、相関性について検証した。その結果、経時変化した強制劣化試料の平均値が、劣化に伴って上昇し、相関性が存在することがわかった。これによって、文化財などの微小な繊維にも対応できる劣化指標を作成することができた。環境による結晶化の変化や、どちらか片方の数値変化だけで劣化の判断を行うことは誤った劣化の判断となってしまうことが考えられるため、二つ以上の劣化のパラメータをプロットすることで、劣化による絹の変化をより正確に捉えることができるようになった。

これまで繊維文化財については曲げや引っ張り強度測定などができなかったため、繊維に対する劣化の指標や定量的表現はほとんど考えられなかった。今回の方法は破壊分析ではあるが、採取試料は極微量で済み、測定と解析は簡単で定量的であるため、繊維文化財の保存修復に有効な情報を提供できることが明らかになった。

## 参考文献

- [1] Masanori Akada , Masanori Sato and Masayoshi Okuyama “Studies on the Degraded State of Excavated ArchaeologicalSilk Fibers using Infrared Micro-Spectroscopy and Curve Fitting Analysis” 繊維学会誌 Vol.65. 2009, No.10 , 掲載予定
- [2] 宮沢辰男「ポリペプチドおよびタンパク質の赤外吸収と立体構造」化学と工業,15,1962, 137-143
- [3]河原豊,花之内智彦,辻正樹,木村照夫,鞠谷信三「天蚕絹のフィブリル化」日本蚕糸学会,70,2001,109-115
- [4] Lahlil S, TCC FTIR report 2003
- [5] Shao J, Zheng J, Liu J, Carr. C. M, Journal of Applied Polymer Science, 96-6, 2005 ,1999-2004
- [6] 北條舒正,白井汪芳,仲村安善「銅(II)イオンの存在における絹フィブロイン溶液からのゲル化」繊維学会誌 27,1970,No.1

Figure and caption

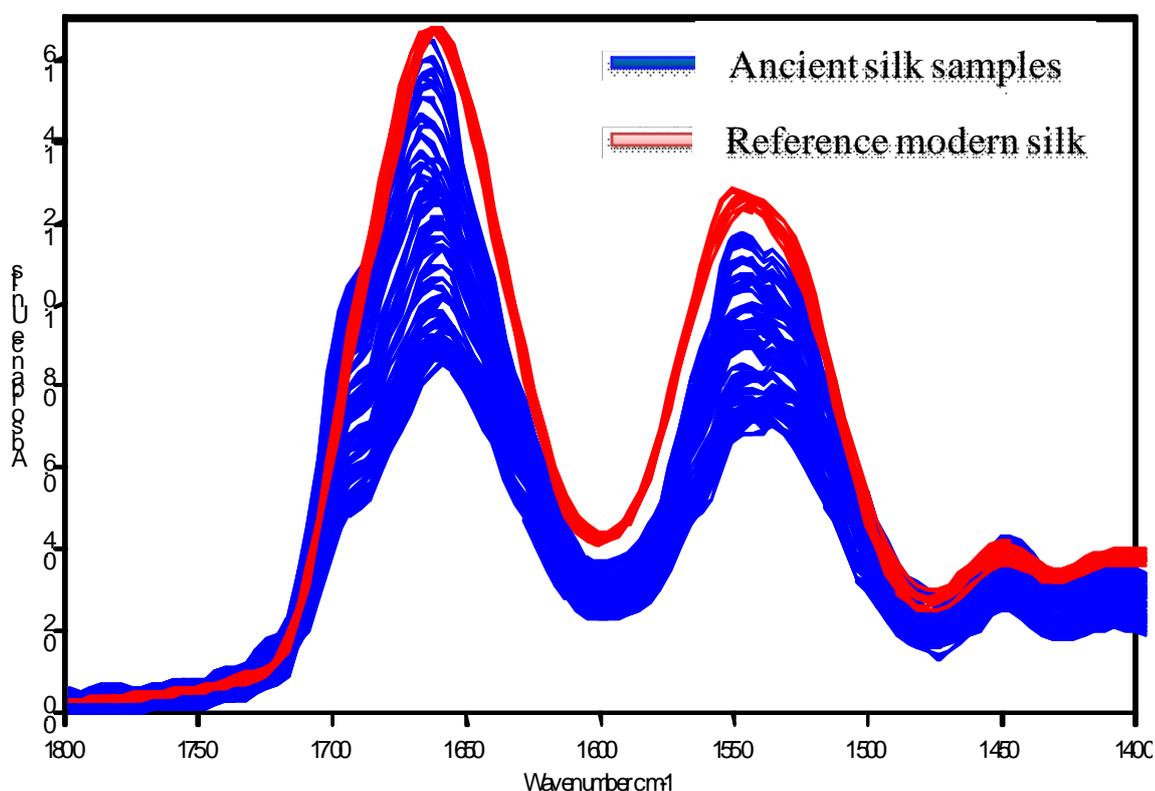


Fig.1 IR spectra of reference modern silk and sample silk fibers. : Wavenumber 1800~1400cm<sup>-1</sup>

エラー! 参照元が見つかりません。

Fig.2 Relationship between crystallinity and I Amide I / II ratio.

- (a)reference modern silk (b)enforced degraded samples after two weeks standing from the beginnings.
- (c)enforced degraded samples after four weeks standing. (d)enforced degraded samples after six weeks standing.
- (e)enforced degraded samples after eight weeks standing. (f)enforced degraded samples after ten weeks standing.
- (g)enforced degraded samples after twelve weeks standing.(h)enforced degraded samples after fourteen weeks standing.
- (i) enforced degraded samples after sixteen weeks standing.

エラー! 参照元が見つかりません。

Fig.3 Relationship between crystallinity and I Amide I / II ratio.

Time (hour)	I Amide I / II	I Amide I / II average	standard deviation	Time (hour)	crystallinity(%)	Crystallinity average(%)	standard deviation
(a) 0(reference)	1.32	1.32	0.01	(a) 0(reference)	44.8	44.82	0.20
	1.31				44.4		
	1.32				44.9		
	1.30				45.0		
	1.31				45.0		
	1.32				44.7		
(b)336	1.34	1.34	0.01	(b)336	43.2	44.10	0.45
	1.33				44.0		
	1.34				44.0		
	1.35				44.8		
	1.36				44.2		
	1.37				44.3		
(c)672	1.38	1.38	0.01	(c)672	44.8	44.50	0.26
	1.38				44.5		
	1.39				44.7		
	1.39				44.8		
	1.39				44.3		
	1.40				44.8		
(d)1008	1.40	1.40	0.00	(d)1008	44.8	44.50	0.29
	1.40				44.9		
	1.40				44.8		
	1.40				44.3		
	1.41				44.2		
	1.41				45.1		
(e)1344	1.41	1.41	0.00	(e)1344	45.1	44.80	0.66
	1.41				44.7		
	1.42				44.3		
	1.42				45.8		
	1.42				45.4		
	1.43				45.5		
(f)1680	1.43	1.43	0.01	(f)1680	45.4	45.00	0.45
	1.43				44.8		
	1.44				44.4		
	1.45				44.9		
	1.45				45.2		
	1.45				45.0		
(g)2016	1.46	1.46	0.01	(g)2016	45.0	45.20	0.25
	1.46				44.9		
	1.47				45.1		
	1.49				45.6		
	1.59				45.0		
	1.53				45.5		
(h)2352	1.55	1.58	0.04	(h)2352	45.8	45.60	0.35
	1.61				46.0		
	1.61				45.6		
	1.62				45.9		
	1.63				45.7		
	1.63				46.7		
(i)2688	1.64	1.63	0.01	(i)2688	46.4	46.30	0.54
	1.65				47.0		

Table.1 Change in crystallinity of enforced degraded samples with the passage of time.