

氏名(本籍地)	金井 まゆみ (神奈川県)		
学位の種類	博士(学術)		
学位記番号	博甲第 65 号		
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 16 日		
学位授与の要件	昭和女子大学学位規則第 5 条第 1 項該当		
論文題目	セルロース繊維製品の光劣化		
論文審査委員	(主査)	昭和女子大学教授	小原 奈津子
	(副査)	昭和女子大学教授	猪又 美栄子
		昭和女子大学教授	中山 榮子
		共立女子大学教授	齊藤 昌子

## 論文要旨

本論文は、麻、綿およびレーヨンのセルロース繊維の光による劣化において、染色処理、環境温度、照射光の種類等が及ぼす影響を明らかにすると共に、それらの劣化が進行する機構を明らかにしようとしたものである。

第 1 章では、衣料素材の劣化の外的および内的要因に触れ、主要な外的要因である光に着目し、太陽光に近い波長分布をもつキセノン光を照射光の光源として用いた他、赤外光を光源とした場合の光劣化も検討した経緯について述べた。また、染色繊維製品の光劣化の進行を追跡するにあたり、変退色や強度低下といった消費性能の変化に加え、重合度やセルロースの酸化度および結晶構造等の分子構造の変化からも追求し、その消費性能の変化と化学構造の変化の総合的な観点から劣化のメカニズムについて解明することを研究の目的としたことを、先行研究によって得られている知見とともに述べた。

第 2 章では、伝統的な媒染染色に用いられる、天然染料と媒染剤が麻布の光劣化に及ぼす影響を明らかにした。曝露試験では、2 種の天然色素（ヘマトキシリン、クルクミン）と 2 種の金属媒染剤（ミョウバン、硫酸第一鉄）を組み合わせて用いて媒染染色した麻布を試料として用い、光の波長による違いと、熱による影響を検討した。具体的には、異なる温度の曝露試験槽内でキセノン光、赤外光に曝露、もしくは遮光した状態においた各染色試料布の劣化状況を測定・分析した結果、以下の知見を得た。

①キセノン光で最も著しく退色したクルクミン/ミョウバン染色布は強度低下が少なく、染料分子の分解によりエネルギーが吸収され、繊維基質の分解が起きにくくなった可能性が考えられた。媒染剤にミョウバンを用いた試料は硫酸第一鉄を用いた試料よりも退色が著しかった。一方、硫酸第一鉄を用いた試料がミョウバンを用いた試料よりも強度が低下し、媒染剤に用いた鉄が劣化を促進させていることを確認した。

②退色に関しては、キセノン光による退色が大きかった。赤外光による退色はキセノン光に比べて僅かで、赤外光は退色の主要因ではないことが明らかとなった。

③セルロース分子には赤外領域での吸収帯がないため、理論的には赤外光暴露では劣化は進まないと考えられるが、赤外光のみの照射でも強度低下が進んだ。この理由として、赤外光への曝露試験では輻射熱により試料表面温度が上昇したため劣化が進んだことが明らかとなった。

④温度の影響について、光の有無、染料や媒染剤の種類にかかわらず、5～9℃程度の温度上昇により強度低下の促進が認められた。また、ヘマトキシリン/硫酸第一鉄を用いると熱により強度低下しやすくなることが明らかとなった。従って、染料や媒染剤の種類によっては光のみならず、熱に対しても大きく劣化が進む場合があることが指摘された。

⑤光酸化によりセルロース中に生成するカルボニル基およびホルミル基は赤外光への暴露でも大きく増加し、アルミ箔で遮光した場合でも増加することから、酸化は熱のみによっても進むことが明らかとなった。また、酸化度は暴露の後半に著しく増加した。

⑥未暴露およびキセノン光、赤外光に暴露した試料の結晶化度は概ね78～83%の範囲にあり、結晶化度に明らかな変化は認められなかった。

⑦重合度低下は暴露の前半に著しく、暴露の初期にセルロースの主鎖切断が著しく起きることが明らかとなった。これらのことから、暴露初期の強度低下は主としてセルロースの主鎖切断に起因すると考えた。暴露後半の強度低下は、酸化による開環や側鎖の酸化の増加によるものであることが推測された。

また、染色試料の退色と強度低下は異なる過程で進行するため、目視では色に変化がなくても、ヘマトキシリン/硫酸第一鉄の組み合わせの場合ように強度低下が進んでいる可能性があることを指摘した。

第3章ではセルロース系繊維として、繊維形態を始め微細構造、セルロースの結晶化度、結晶構造、含有される微量成分などが異なる麻、綿、レーヨンを試料布として用いた。この3種の布を各種の反応染料で染色した後キセノン光に暴露し、実用的な観点から、消費性能の変化（変退色、強度低下）を測定し、以下の結果を得た。

①色の変化について、麻と綿の変退色挙動は暴露初期の約2500MJ/m<sup>2</sup>まで顕著に進み、これ以降の退色は少なかった。一方、レーヨンの退色はいずれの染料においても直線的に進んだ。この理由として、レーヨンでは染着量が多く、濃く染まっていた為に退色が暴露終盤まで進み続けたと考えた。

②強度の変化については、麻・綿とレーヨンでは低下挙動がやや異なったが、全ての試料において暴露期間の全般に渡り強度低下が進んだ。染色による強度低下への影響は見られず、Fix処理による効果も認められなかった。この結果から、変退色は強度低下とは直接関連がなく、染料の分解と繊維基質の劣化は別に起こる反応であると考えた。

第4章では、3章の試料を用いてセルロースの分子構造の変化について検討した。分子構造の変化として、重合度、酸化度、結晶化度を求め、以下の結果を得た。

①重合度について、本来重合度の低いレーヨンの重合度は、暴露期間全般にわたり緩やかに低下し続けたが、重合度の高い綿と麻は曝露の前半(受光エネルギー量:2000~2500MJ/m<sup>2</sup>以下)で大きく低下し、後半では低下が緩やかとなった。

②結晶化度について、キセノン光で暴露後(受光エネルギー量:3600MJ/m<sup>2</sup>)の結晶化度に明らかな変化は認められなかった。

③酸化度について、FT/IRを用いた測定では、暴露期間全般にわたりカルボニル基の増加が認められた。

以上の結果から、本実験条件の範囲内においては、キセノン光暴露により結晶化度に大きな変化は見られなかったが、暴露前半にセルロースの主鎖切断が著しく起こるため、それに伴い強度が低下し、暴露の後半で重合度低下が緩やかになっても、側鎖や開環を伴う酸化が進んだため強度低下が続いたものと考えられた。このことは、染色処理の有無にかかわらず、確認された。

第5章では第2~4章の総括として、長期間の光暴露によるセルロース繊維製品の光劣化について、消費性能と化学構造の変化から総合的に考察した。

本研究では、照射光として多くの先行研究で用いられてきたキセノン光に加え、赤外光のみの照射あるいは遮光された環境下で劣化の進行を追跡することにより、10℃程度の温度上昇でも空気中の酸素の存在下でセルロースの酸化反応が進行し、強度低下は起こることが明らかとなった。光劣化のメカニズムとして、異なる染色法の麻、綿、レーヨンのすべての繊維において、変退色は暴露の初期に著しく起きた。また、暴露前半に起こる強度低下は主としてセルロースの主鎖切断によるものであり、暴露後半での強度低下は概ねセルロースの側鎖の酸化や開環を伴う酸化の進行に起因することが推測された。この結果は異なる染色方法で染色したセルロース繊維製品にもほぼ共通した劣化挙動であることが明らかとなった。本研究で得た知見は染色したセルロース繊維製品の光劣化のメカニズムの解明に貢献するものであると共に、染織文化財の保存科学分野においても有用な知見であると考えられる。また、日本の染色加工産業が海外に依存する現在において、このような知見は衣料素材の劣化を予測する上で重要な意義を持つと考える。