

電子線劣化など各種劣化促進処理された 補修用絹の劣化機構に関する考察

佐野千絵・米山めぐ美・川野邊 渉
増田勝彦・三浦定俊・馬淵久夫

1. はじめに

現在文化財補修用に用いられている電子線劣化絹は、昭和40年頃、当所OBである樋口清治氏が国宝修理装こう師連盟から相談を受け原子力研究所高崎研究所の研究官らとともに開発したもので、その開発の経緯、原理、強度試験結果については、「表具の科学」¹⁾にまとめられている。実際に修理に用いられて早や30年ほどが経過し、多数の修理事例に適用され成果を確立した手法の一つといえる。しかし同時に、電子線劣化絹は風合い、感触、作業上の取扱などの面で古絹とは異なり、それらの点での改良が期待されていることも、上記の報告文中で述べられている。

経年変化を受けた絹と劣化促進処理された絹ではそれぞれ劣化要因が異なるため、当然その劣化機構に相違が生じ、結果として絹の物理的構造や生成した劣化生成物の違いが、上記の様な物性などの相違として知覚されていると考えられる。著者らは劣化促進手法の改良に資するため、電子線劣化・紫外線照射などの各種劣化促進方法で得られた絹中に存在する劣化生成物の解明を試み、修理用絹に必要と考えられる各種の特性について検討したので、ここに報告する。

2. 電子線劣化絹の劣化促進処理の実際と修理において求められる特性について

高崎研究所での実験開始当初は熱の放散が不十分で、絹が焼け焦げた失敗があったと言われているが、現在では、照射用容器と装着の工夫、熱放散の為の途中取り扱いなどの諸作業で改善されている。現在照射に用いられている機種はRDI DYNAMITRON型電子加速器で、最高で3MeV25mAの電子流を発生できる装置である。およそ年間4回、6工房がそれぞれ準備した組織の違う絹をまとめて電子線照射を行っているが、その作業の概要は以下の通りである。

絹布を90cm×36cmに切りそろえ（容器の大きさの制限）、この120枚を晒し木綿にはさみこむようにして、ジュラルミン製の底なし容器に太鼓の皮の様に張り込んでセットする（写真1～3）。この容器をコンベヤーにのせて照射装置の下を通して被爆させるが（電圧2.0MeV、ビーム電流2.0mA、コンベヤー速度2.26m/minの条件で照射、写真4～5）、1回のパスで約20kGy（以前使われていた単位系での表現では約2Mrad）の照射を受ける。約15分かけて15パス繰り返す。その後、容器と絹にこもる熱を放散させるために、一時的に容器から絹を取り出して風に当て放熱し、新たな木綿に包み直し、再び容器に納める（放熱時間約10分、写真6～7）。この作業（1作業あたり25-30分かかる）を7～8回繰り返し、総計で約2MGy（170～230Mrad）を被爆させる。照射初めの15パスで、絹はきれいな黄色の蛍光を発するが、2日～1週間ほどで、徐々に落ちていた薄褐色となる。

補修用絹に求められる特質は、次の4点にまとめられる。まず強度については修復する対象にあわせて自由に変えられることが必要である。特に、取扱に際して経年変化の絹と同じ様な作業が可能であることが、作業を簡単にする意味で重要である。その点で脆性も同じようにな

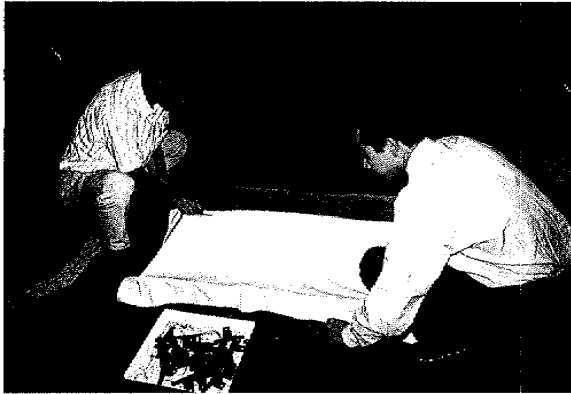


写真1 照射作業風景
アルミニウムトレイに木綿布をセットする。

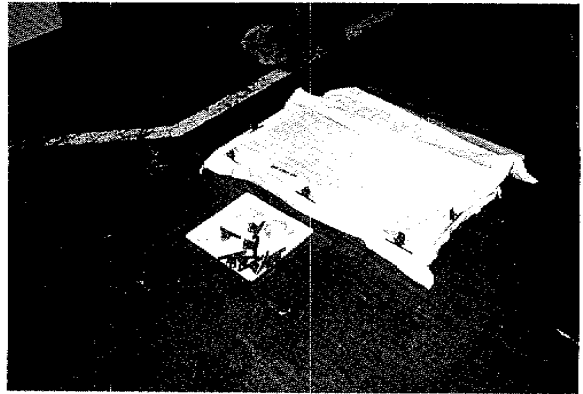


写真2 照射作業風景
絹布をその上に据える。

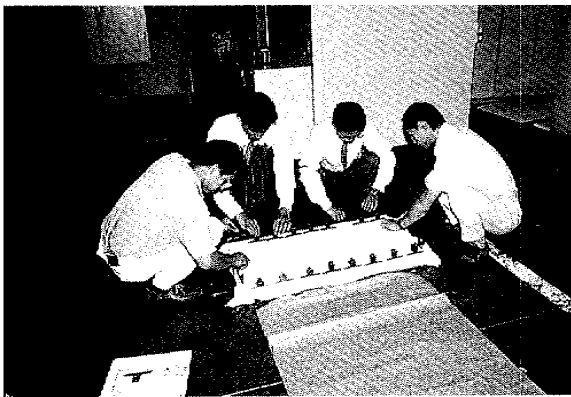


写真3 照射作業風景
上を木綿布で覆い、クリップ止めをする。

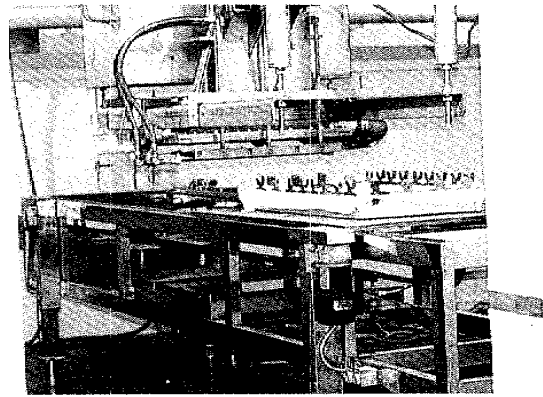


写真4 照射作業風景
コンベヤーに載せる。

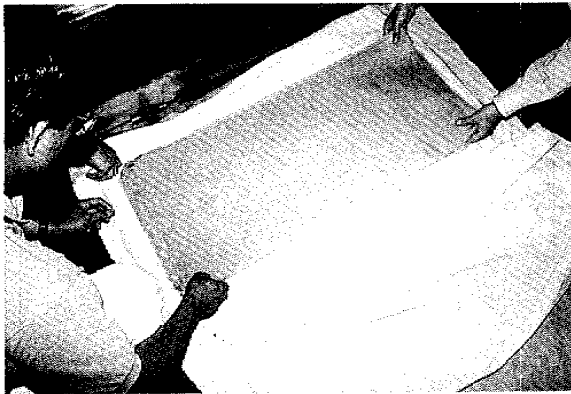


写真5 照射作業風景
1パス終了後、絹布を取り出して放熱さる。
表面温度は80℃超にもなっている。



写真6 照射作業風景
放熱後、再照射を行う。

ることがベストである。見た目については、同じ様な風合いになることが求められるが、その点で糸がやせるかどうかポイントになる。また色相も似ていることが望ましい。表面の性質は補彩作業をするためには親水性であることが必要である。また、修理後に補修用絹の部分の劣化が速く、あるいは遅く進み、他の部分と大きく見た目が異なってくると再修理がすぐさま

必要になるので、経年変化の絹と似た劣化機構・劣化速度となることが望ましい。さらに劣化促進処理の影響を受けて、後から何らかの変化を起こすような後発効果があってはならない。

しかし実際に電子線劣化絹を修復作業に用いた場合、以下のような点で改良が必要であると言われている。例えば、自然に劣化した絹の繊維は、表面から段々に磨耗したり剥離したりして痩せてはいるが、芯にはまだ粘り気が有る感じで、しんなりとしている。しかし、電子線劣化絹は、そのままの形態で芯に至るまで脆弱になっているので、硬く且つもろい感じがする。それは、補修作業の中で刃物で切り抜く工程や表面を荒らすような特別な作業をする時点では利点ともなるが、取扱いに習熟する必要があるという点で作業を複雑にする。第二に、古い絹は、糊の水分で柔軟になるが、電子線劣化絹はそれが比較的少ない。欠失部のトレースが出来るよう、また切り抜き後の複雑な形を保持するために臨時に紙で裏打ちをするが、その時の糊加減を他の経年劣化絹と同じにはできず、別に調整する必要がある。第三に、電子線劣化絹の繊維は劣化促進処理でやせてこないため、この繊維形態の違いは布としての表面の違いとなり、編み組織が同じでも、画面の絹と補修絹が全く同じには見えなくなる。また周囲の色調と明度に合わせて、修理用絹で補修した部分にも余白の絹の色を基準とした色を塗る（補彩という）が、電子線劣化絹では水分をはじき、絵具が塗り難い。

3. 実 験

3-1 劣化促進処理方法の詳細

試料は岡墨光堂から提供いただいた、実際に修理に用いている電子線劣化絹を用いた。また近い織り組織の絵絹を他の劣化促進処理用の試料とした。

劣化処理として、電子線照射 (2.4MGy) のほか、比較として紫外線照射を行った²⁾。電子線

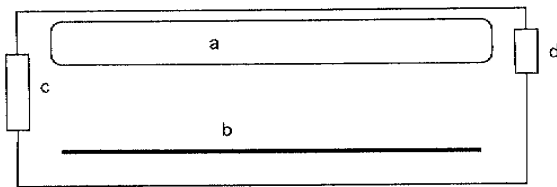


図1 紫外線暴露装置概略図

a: 照射灯 b: 試料 c: 送風用ファン
d: 送風用開口部

劣化絹は高崎研究所で照射済みの試料を用いた。紫外線源として殺菌灯 (National GL-20)、ブルーブラック灯 (National FL20S/BL-B) を用いた。照射装置の概要は図1、各光源の照射波長分布を図2に示す。殺菌灯の主波長は254nm、試料面での紫外線強度8~12mW/cm²であった。ブルーブラック灯の照射波長域は300~400nm、試料面での紫外線強度は6~8mW/cm²であった。紫

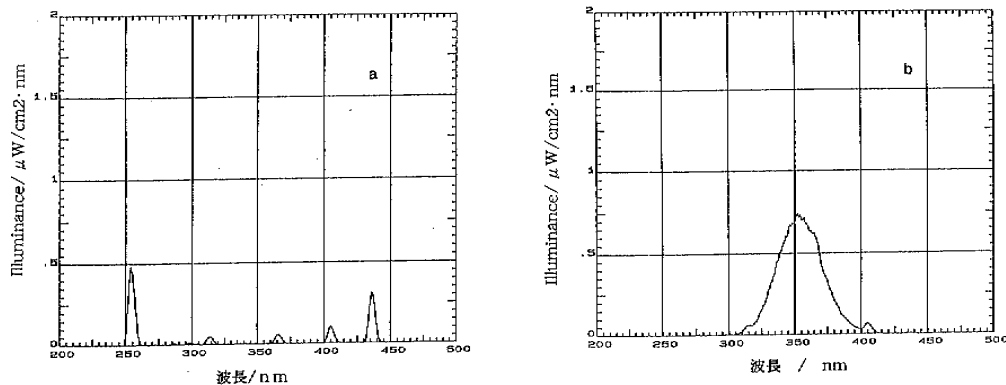


図2 照射光源の照射波長分布

(走査速度60nm/分、Si検出器、計測レンジ 3×10^{-4} V、Sensitivity 300μ V)

a: 短波長紫外線光源 b: 長波長紫外線光源

外線照射は環境大気中で温度・湿度を制御せずに行ったが、温度は25~35℃、相対湿度は50~70%RHであった。

修理用絹に求められる条件、強度・風合い・色味・親水性・後発効果の有無について、各種装置で検討した。強度については引っ張り強度試験（島津製作所、島津オートグラフ、AGS-50NG）で評価し、試料を縦糸方向に幅15mm、長さ150mmに切断し、同一試料5点を測定して平均値を求めた。風合いは視覚的な印象の他、走査電子顕微鏡（JEOL、JXA-840、金蒸着して観察）およびレーザー顕微鏡（レーザーテック、LM-21）で観察した。色味は視覚から、またL*a*b*値の測定を行い評価した（スガ試験機株式会社、SMカラーコンピューターSM-3-SCH型、白色標準板で校正、あるいは島津製作所、紫外可視分光光度計色測定システム）。親水性については補彩をはじくかどうか、修復技術の観点から判断した。後発効果については、試料中のラジカル濃度を電子スピン共鳴装置（JEOL RE-1X、試料約2mgを切断して試料管にいれ固体測定）で測定した。その他、反応生成物について紫外可視分光光度法（日本分光、試料を粉碎しKBr錠剤に成型して透過測定）、FT-IR/ATR法（パーキンエルマー、IRS-5 結晶を用いてATR法で測定）、¹³C-NMR法（試料を折りたたみ試料管にいれ固体測定）、アミノ酸分析（島津製作所、島津高速液体クロマトグラフ アミノ酸分析システム）、化学発光法（東北電子 CL-100、計測窓径φ5cm）、TG-DTA熱重量測定装置（島津製作所、TG-DTA60）で検討した。

4. 結果と考察

4-1 劣化機構の検討

各種の劣化促進方法と劣化機構について、まず始めに検討する。

家蚕の絹フィブロインの組成や構造については比較的解明されており、Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Alaの一次構造を持つ、結晶領域70%、非結晶領域30%のたんぱく質である。絵絹の紫外可視

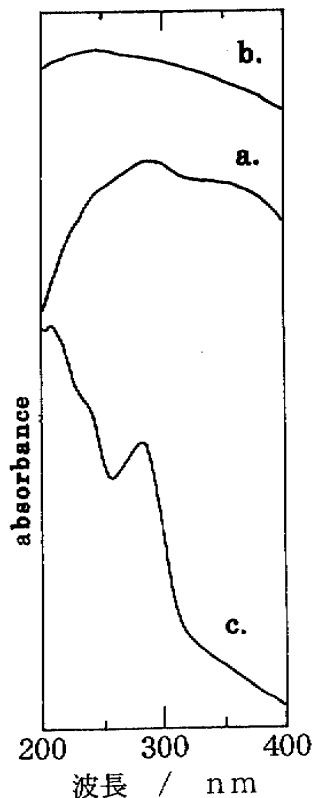


図3 絹の紫外可視吸収スペクトル
a: 江戸時代(18世紀) b: 鎌倉時代(14世紀) c: 現代の繭

吸光スペクトルには（図3）2つの特性極大吸収が観測されるが、これはそれぞれ長波長側から芳香族アミノ酸の吸収、ペプチド結合による吸収に相当する³⁾。

電子線劣化処理は、何らかの方法で電子流を作り電場で加速した電子をぶつける方法であるが、電子は軽くて物質中で散乱されやすいため飛程が比較的長く、最大飛程は同じエネルギーのα線の数百倍にもなる。例えば、2MeVの電子は空気中で850cmまで到達することができる。これは絹の中でも同じことで、吸収係数は媒質毎に決まっている値でもちろん空気とは異なる数値であるが、照射による材質の変化は照射面にとどまることなく、全体に及ぶことになる。電子と物質との相互作用は、電離作用および制動放射である。電離作用はあまり大きくはないが、軌道電子との静電相互作用でエネルギーを失い、最終的に物質のイオン化を起こす。また制動放射については絹との反応を考えた場合、主要構成元素は炭素であり原子番号は12と小さいため、電離で失われるエネルギーのほぼ3%しか制動放射で失われず、これは十分無視で

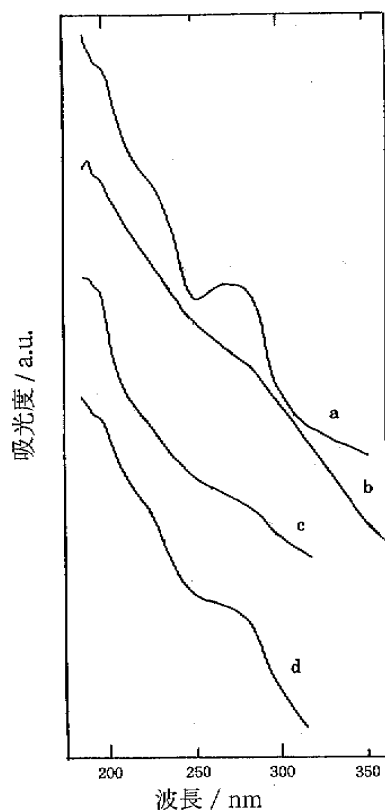


図4 絹の紫外可視吸収スペクトル

- a 未照射絹
- b 短波長紫外線
- c 長波長紫外線
- d 電子線照射

きると考えられる。イオン化の起こる確立は軌道電子の密度によって決まり、すなわち原子番号の大きな原子のそばで起こると考えられるが、絹のアミノ酸組成およびその構成原子から考えて、アミノ酸ごとにあまり大きな差はないと推定される。つまりあらゆる部位で同程度にイオン化が起こり、結合が解離する形式で劣化が生じると推定される。

一方、紫外線を用いる劣化促進方法については、以下のような反応が期待される。ブルーブラック灯を利用した長波長紫外線による劣化促進では、照射光のエネルギーが不足するため芳香族アミノ酸の分解反応のみが進行する。経年変化でも江戸期の試料(図3)に見られるように、芳香族アミノ酸のピーク強度がペプチド結合のピーク強度に比べて大きく減少し、鎌倉期の絹試料では芳香族アミノ酸のピークはほぼ認められない。この結果から、長波長紫外線による劣化促進では経年試料と分解過程が似ていると推定され、新しい劣化促進手法として実用化できる可能性があると考えられる。

各劣化促進処理後の試料の吸収スペクトルの強度から(図4、表1)、長波長の紫外線照射では芳香族アミノ酸を確実に分解していることが明らかである。短波長の紫外線照射では、かえって芳香族アミノ酸に相当する吸収の強度減少が少なく、照射したエネルギーが芳香族アミノ酸の分解に対して有効に利用できていないことがわかる。一方、電子線照射試料ではいずれの吸収強度も同程度の減衰を示し、特定の部位で

はなく全体に分解が生じていると推定できる。

各劣化促進処理試料の FT-IR スペクトルを図5に示す。短波長の紫外線照射試料のカルボニル基の伸縮振動に変化があり(表2)、ペプチド結合に及ぶ大きな変化が赤外吸収分析で検知できるほどの量(5%超)で起こっていることが分かったが、その他の試料では特に大きな変化は見られなかった。このことから、短波長の紫外線照射ではカルボニル基の分解が起こっていると推定できる。また、短波長の紫外線照射試料の¹³C-NMR(図6)には、メチレンCとカルボニル炭素の吸収位置のピークに変化が見られ、ペプチド結合そのものに変化があったことが分かった。この結果は、赤外吸収分析結果と良く一致している。

紫外線照射絹のアミノ酸分析結果(表3)から、長波長紫外線でもチロシン、フェニルアラニンなどの芳香族アミノ酸が確実に減少していることが明らかである。また、酸加水分解の前処理条件下でペプチド結合の他の部位で結合が切れて生じるアンモニア残基量は照射時間とともに増加し、特に短波長紫外線照射ではその量が多い。

化学発光計測では、酸化反応の過程で生じた微弱な光を検出することができるが、暗室下で測定準備をして計測した場合には試料中の過氧化物や励起カルボニ

表1 極大吸収波長(単位 nm)

	ピークA*1	ピークB*2
未照射絹	236	282
短波長紫外線	220	286
長波長紫外線	225	284
電子線照射	230	279
オゾン暴露	232	280

1 カルボニル基(ペプチド結合) $n \rightarrow \pi^$ 遷移

2 芳香族アミノ酸 $\pi \rightarrow \pi^$ 遷移

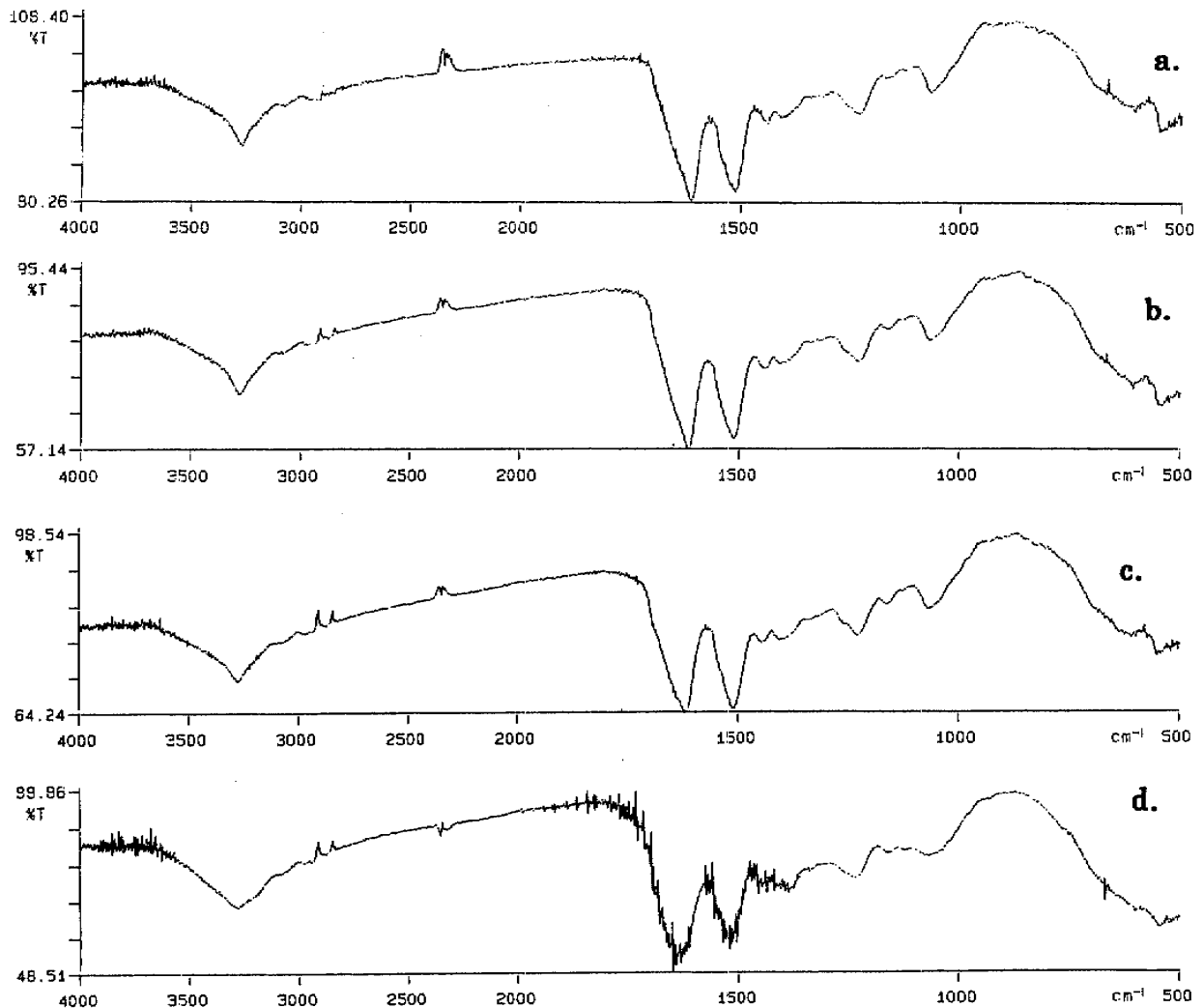


図5 人工促進劣化絹のFT-IR測定結果
 a: 絵絹 b: 電子線照射
 c: 紫外線照射 (300-400nm、1000時間)
 d: 紫外線照射 (254nm、2000時間)

表2 赤外吸収波数 (単位 cm^{-1})

	遊離NH 伸縮振動(s)	アミド I (s) *1	アミド II (s) *2	アミド III (m) *3	CH ₃ -C 変角 振動	生成物の吸収
未照射絵絹	3274	1616	1514	1230	1067	
短波長紫外線	3280	1645	1518	1233	1067	3200, 1383, 1000, 750
長波長紫外線	3281	1624	1513	1229	1066	
電子線照射	3279	1619	1514	1230	1065	
オゾン暴露	3281	1620	1512	1227	1065	3200, 1332, 1050, 800

*1 アミド I C=O伸縮振動

*2 アミド II N-H変角とC-N伸縮振動の結合吸収帯

*3 アミド III 面内結合吸収帯

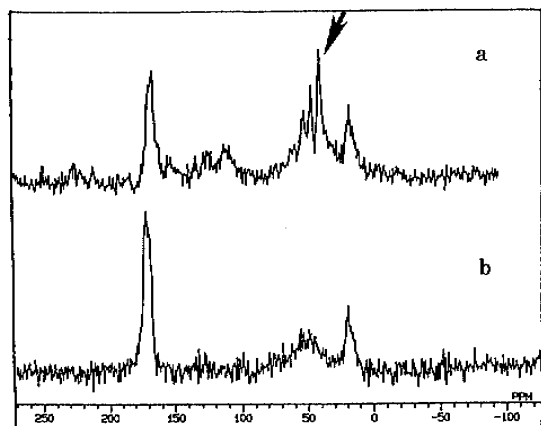


図6 劣化促進前後の ^{13}C -NMRスペクトル
 a: 未照射絵絹 (矢印はカルボニル基の隣のメチレン炭素)
 b: 短波長紫外線照射 (328時間)

表3 劣化促進処理試料のアミノ酸分析結果

アミノ酸名	絵絹	長波長紫外線 500時間	長波長紫外線 1992時間	短波長紫外線 500時間	短波長紫外線 2000時間
アスパラギン酸	3.89	3.84	3.92	3.42	3.25
スレオニン	2.10	1.99	1.91	1.87	1.74
セリン	11.82	12.13	11.84	11.27	10.45
グルタミン酸	1.66	1.63	1.62	1.48	1.33
プロリン	0.42	0.42	0.42	0.29	0.15
グリシン	41.47	42.09	42.22	44.69	45.52
アラニン	27.12	27.61	28.85	29.52	31.25
シスチン	0.00	0.00	0.11	0.37	0.63
バリン	2.34	2.32	2.32	2.36	2.30
メチオニン	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
イソロイシン	0.77	0.66	0.66	0.61	0.54
ロイシン	0.66	0.60	0.60	0.51	0.47
チロシン	5.01	4.11	3.12	1.41	0.58
フェニルアラニン	0.67	0.62	0.58	0.39	0.23
ヒスチジン	0.40	0.33	0.29	0.40	0.39
リジン	0.72	0.72	0.66	0.60	0.43
アルギニン	0.97	0.90	0.90	0.81	0.72
計/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
アンモニア等*	1	1.973	2.546	3.356	4.358

* 絵絹試料1mgあたりからの発生量を基準 (1)

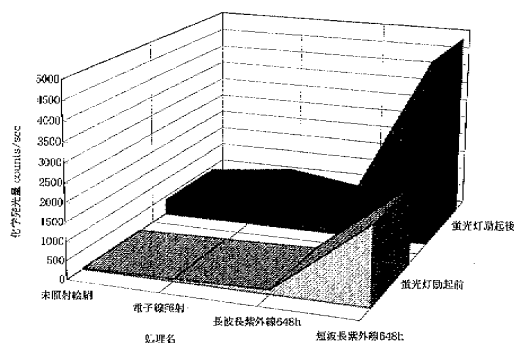


図7 人工促進劣化絹からの極微弱発光量

ルの量を、また一時的に蛍光灯などで光励起すると蛍光を発する化合物量を計ることになる。図7に示すとおり、短波長紫外線照射では過酸化物質と励起カルボニル量が大変多く、カルボニル部位での分解反応とのこれまでの結果と矛盾しない。光励起により電子線劣化絹からの蛍光が増大し、長波長紫外線照射試料とは生成物が異なることが明らかに分かった。

TG-DTA測定結果を図8に示す。分解の終点の温度が劣化促進処理により異なっていることが明らかである。このような現象は、同じ様な組成の有機物中では脱ガスの起こり易さと関連しており、分解温度が低い電子線劣化絹では構造が緩やかで脱ガスが起こりやすい状態になっていることを示している。一方、未照射の絵絹よりも分解温度が高温側に変化している紫外線照射絹では堅く封じこめて脱ガスしにくい状態になっているものと考えられ、一部で架橋が進行し密度が上がっているものと推定している⁴⁾。DTAのピーク形状は、特に短波長紫外線照射試料で未照射の絵絹試料と異なり不整となっていることから、結晶領域での相転移にも照射の影響が及んでいる可能性があるとして解釈している。

以上の検討から、電子線照射では全体的に分解がランダムに起こり、分子量が小さくなる形で分解が起こるのに対して、長波長紫外線照射では芳香族アミノ酸が、短波長紫外線照射ではペプチド結合部位での分解が優先して起こることが分かった。

4-2 修理用絹に求められる特性に関する検討

4-2-1 強度

各暴露エネルギー量における引っ張り強度試験結果を図9に示す。電子線劣化処理については同一試料で照射エネルギー量の異なる試料を入手できなかったため試験を行っていないが、暴露エネルギー量の増加とともに強度が低下することが文献1に報告されている。

暴露エネルギー量が増加するにつれて、予想されたとおりの引っ張り強度は減衰した。減衰速度を調節できるという点で、長波長の紫外線照射は条件設定がより容易であったが、修理に用いること

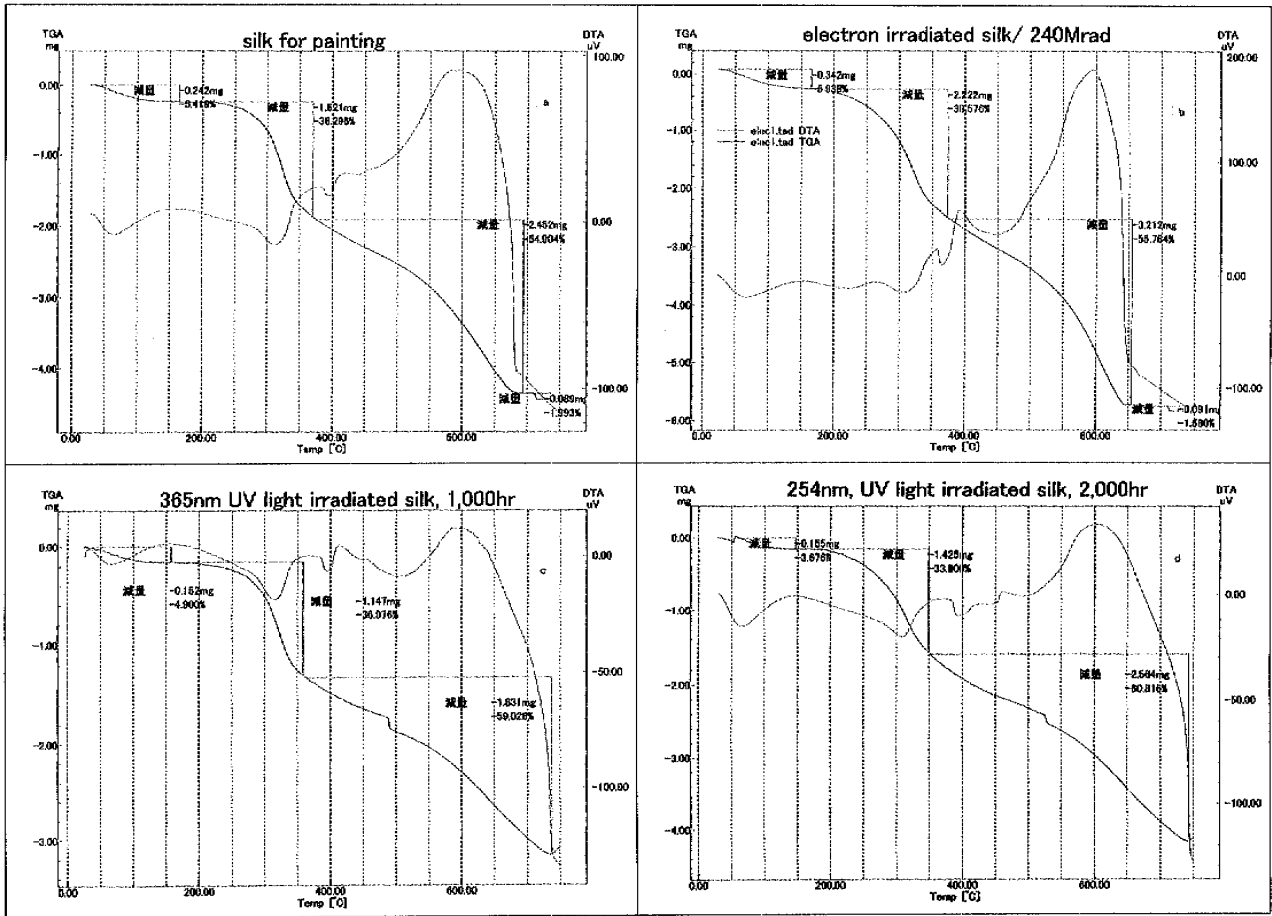


図8 人工促進劣化絹の熱重量-示差熱 (TGA-DTA) 曲線
 実線: TG曲線 点線: DTA曲線
 a: 絵絹 b: 電子線照射
 c: 紫外線照射 (300-400nm、1000時間)
 d: 紫外線照射 (254nm、2000時間)

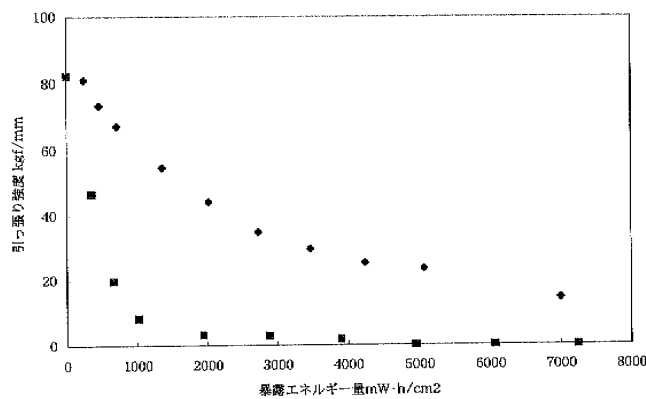


図9 絹の引っぱり強度変化
 ◆: 長波長紫外線照射試料 ■: 短波長紫外線照射試料

ができるほど強度の低下した絹を得るのに2,000時間もかかり、現実の作業スケジュールを考えるとあまり実用的ではないとも言える。一方短波長の紫外線照射ではわずか100時間以内に強度が低下してしまい、微妙な調整が困難で、その点で問題があった。

今回、脆性については検討しなかった。

4-2-2 風合い

視覚による判断では、いずれの劣化促進処理後の試料も繊維の太さはあまり変わらず、風合いの面では経年変化試料と同等のやせ方にはならなかった。その中では、オゾン暴露試料の風合いは、比較的経年変化試料に似た様子となった。

各劣化促進試料を走査電子顕微鏡やレーザー顕微鏡で観察すると（写真8-10）、絹繊維の表面に亀裂や表層の膨れが生じていることが分かった。電子線劣化絹では表面にはじけたような剥離層があるように見え、堅く脆い外層があり、最終的に膨張-収縮という形の動きがあり剥離していることが分かった。これは照射中の温度が高いため、あらかじめ試料を冷やす、あ

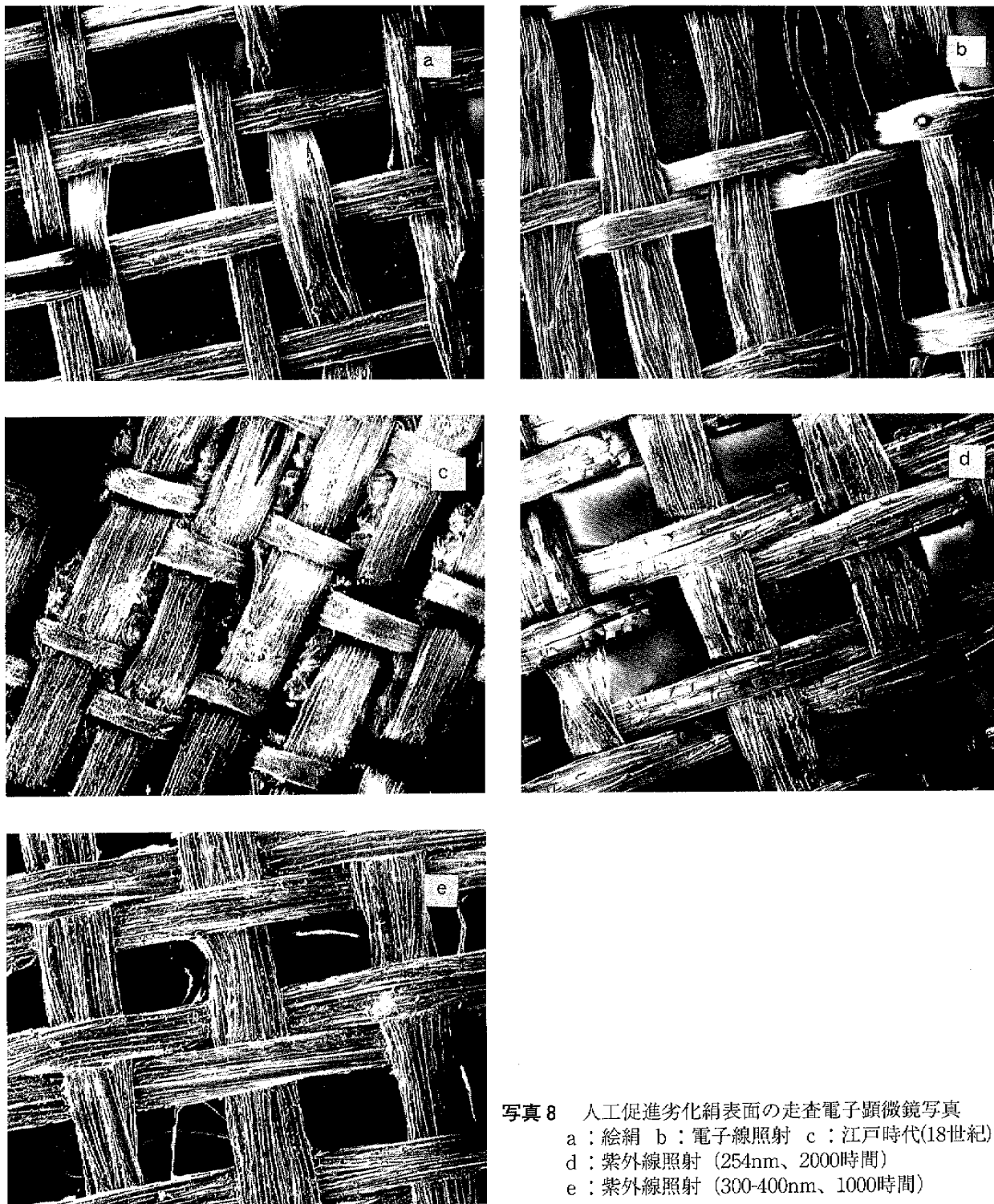
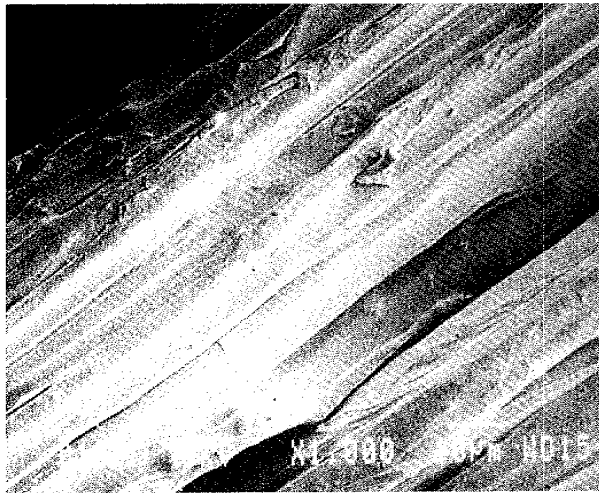
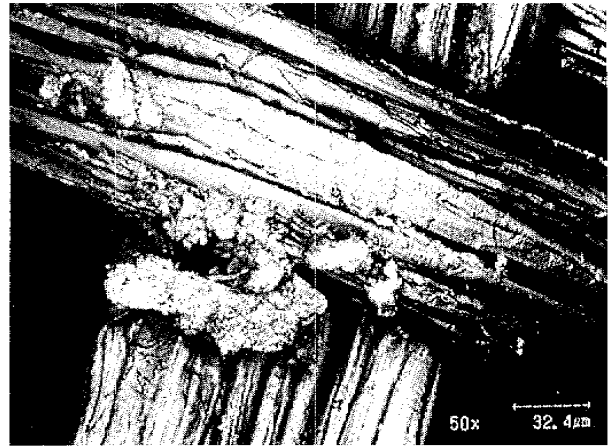


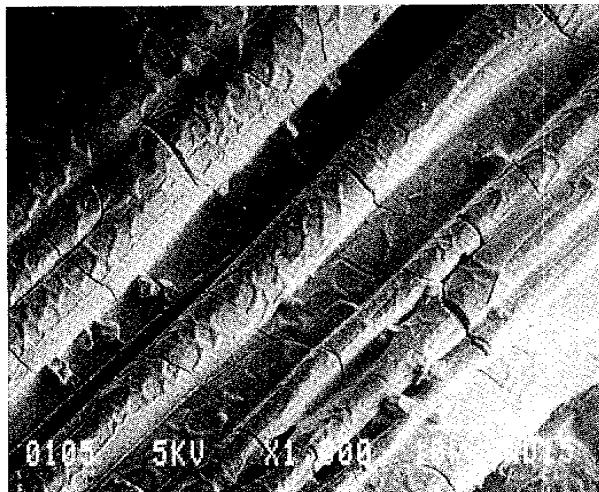
写真8 人工促進劣化絹表面の走査電子顕微鏡写真
 a：絵絹 b：電子線照射 c：江戸時代(18世紀)
 d：紫外線照射(254nm、2000時間)
 e：紫外線照射(300-400nm、1000時間)



a



a



b



b

写真9 人工促進劣化絹表面の走査電子顕微鏡写真2

- a : 電子線照射
- b : 紫外線照射 (254nm、2000時間)

写真10 人工促進劣化絹表面のレーザー顕微鏡写真

- a : 絵絹
- b : 紫外線照射 (254nm、2000時間)
- c : 江戸時代(18世紀)



c

るいは1パスの繰り返し単位を短くするなどの改良で、表面の形質を改良できる可能性があることを示すと考えている。短波長の紫外線照射では表面の亀裂も多く深く(写真8-9)、またレーザー顕微鏡観察画像には干渉模様が現れ(写真10)、表面で膨張した状態にあることが分かった。走査電子顕微鏡観察で古絹の劣化状況にもっともよく似ていたのは、長波長の紫外線で劣化促進した試料であった。

4-2-3 色味および親水性

電子線劣化処理試料ではやや鮮やかな黄色味を持つのに対して、短波長の紫外線照射では濃

表4 劣化促進処理後の絵絹の色

	L*	a*	b*	ΔE	(H)	(V)/(C)
未処理	97.80	-0.41	4.55	0	2.5Y	9.7/0.5
電子線照射	94.34	-1.96	19.30	15.23	3.7Y	9.3/2.4
長波長紫外線 648時間	96.81	-1.92	10.33	6.05	5.3Y	9.6/1.2
短波長紫外線 648時間	91.05	-1.89	29.51	25.91	3.4Y	9.0/3.9

表5 劣化促進処理後の絵絹の色

	処理時間 /時間	L* 明度	a*	b*	C* 彩度	H* 色相角	ΔE 色差
未処理	0	42.74	-2.54	0.31	2.56	173.05	-
長波長紫外線	500	52.22	-2.84	4.14	5.03	124.46	10.23
	1001	52.11	-2.07	5.07	5.47	112.24	19.51
	1510	52.40	-2.18	3.90	4.47	119.18	10.31
	1992	50.29	-2.25	6.45	6.83	109.19	9.73
短波長紫外線	120	55.34	-3.59	10.06	10.68	109.65	15.96
	234	54.96	-3.78	13.28	13.81	105.89	17.87
	356	53.30	-2.50	12.95	13.19	100.91	16.47
	450	54.42	-3.94	14.62	15.14	105.07	18.53
短波長紫外線	500	44.99	-2.63	20.83	21.00	97.19	20.65
	1001	41.90	-2.34	22.38	22.51	95.98	22.09
	1510	40.66	-1.98	23.70	23.78	94.77	23.49
	2000	38.71	-1.46	23.37	23.42	93.56	23.44

理の絵絹が緑～青味であるのに対して、促進劣化した試料は徐々に青味がなくなり黄味が強くなっていった。長波長の紫外線照射試料では2000時間の照射でも色相としては緑味が残り、これはそのまま修理用には画面に異質な色相を持ち込むことになるが、水をくぐらせることによって容易に取り除くことができ、修復作業上では大きな問題にはならなかった。

劣化処理後の試料に補彩を施したところ、電子線劣化処理および短波長紫外線処理では水彩をはじいたが、長波長紫外線処理後は親水性があることが分かった。

4-2-4 後発効果

電子線劣化および紫外線劣化促進処理後の試料には、g値が約2で微細構造のない有機ラジカルが電子スピン共鳴スペクトルで検出され、その量は照射エネルギーが増加するにつれて増加した。紫外線劣化促進処理試料では、照射後徐々に有機ラジカル量は減衰したが、一年経過後、有機ラジカル量は一定し、その後減衰せず、高分子中で安定して捕捉された状態にあることが分かった(図10)。これらのラジカルは後発効果を引き起こす核となる可能性があり、何らかの方法で少なくする処置を取る必要がある。絹たんぱく質が変質しないように80℃までの温熱処理を行ったが、ラジカル量は減少せず、今後の検討が必要である。

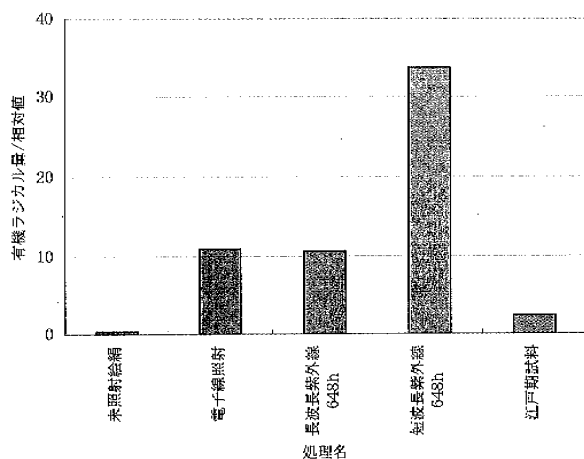


図10 人工促進劣化後に生じた有機ラジカル

い褐色、長波長の紫外線照射では薄い黄色となった。各種劣化試料の色測定結果(L*a*b*値)を表4にまとめる。色相としては測定値から判断するといずれの処理でも未処理の絵絹と同じ色相で大きな変化はない。紫外線照射試料では、各劣化試験ごとに劣化の程度が異なり、まだ再現性良く劣化条件を決められないが、照射時間が長くなるにつれて色差が大きくなる傾向であった(表5)。また紫外線劣化では、長波長の照射でも、照射時間が短時間のうちに色が大きく変化したと視感で感じられるほどの色差となった。明度の結果から、短時間の照射では色は一時的に明るい方向に動くが、劣化を促進させると徐々に暗くなることが分かった。彩度の結果から照射により色はあざやかさを増していく方向にあることが明らかである。色相については、未処理

一方、江戸期の試料中にも有機ラジカルは見られ、経年変化でもラジカルの生じるような劣化が起こることが分かった(図10)。

5. 結 論

著者らは電子線劣化・紫外線照射などの各種劣化促進方法での劣化機構を検討し、また修理用絹に必要な諸条件について各種分析結果から劣化促進方法の改良の方向について検討した。

劣化機構については、電子線照射では全体的に分解がランダムに起こり、分子量が小さくなる形で分解が起こるのに対して、長波長紫外線照射では芳香族アミノ酸が、短波長紫外線照射ではペプチド結合部位での分解が優先して起こると推定できた。

一方、修理用絹に必要な諸条件を満たす劣化促進処理としては、処理時間はかかるものの、長波長紫外線処理による劣化は、劣化機構が似ており、また後発効果と関連のあるラジカル量も他の処理法に比べて少なく、今後適切な安定化処理を行いラジカル量を調節すれば、経年劣化試料と性状を近くすることができる可能性があることが分かった。強度も調節可能で、また色相も十分に調整可能で実用化は比較的容易であり、今後は、小さな工房などで必要な量を劣化促進して実用に供するために改良を重ね、より適した手法の開発を試みていくつもりである。

謝辞

本報告をまとめるに当たり、試料の提供や修理用絹の適性について評価いただいた岡岩太郎氏、田畔徳一氏、山本記子氏ほか、関係した岡墨光堂の皆様にご心より感謝致します。分析に当たり、下記に述べる大学等研究施設の皆様にご援助いただきました。記して感謝致します。東京芸術大学大学院美術系研究科保存科学研究室、東京工業大学研究室。

参考文献

- 1) 西川杏太郎編、『表具の科学』、「第4章 軸装作品の保存と修復 6. 電子線による補修用絹の劣化処理促進」、東京国立文化財研究所 (1977)
- 2) 川野邊渉ほか、紫外線劣化絹の修復材料への応用の可能性、保存科学、**35**、40-48 (1996)
- 3) 平林潔、繊維学会誌、45、463 (1989)
- 4) 平林潔、古文化財の科学、26、24 (1981)

Study on Degradation Mechanism of Accelerately-aged Silk Used for Restoration

SANO Chie, YONEYAMA Megumi, KAWANOBE Wataru, MASUDA Katsuhiko,
MIURA Sadatoshi and MABUCHI Hisao

To restore the painting surface of the old silk-based masterpiece, we traditionally used the old silk fabrics which were removed from the other old paintings. But there is some problems to minimize the surface stress for preservation because it is rare to find the pieces which had the same appearance; the weaving structure is sometimes different; the thickness is important to calm the surface stress; the diameter of the filament is readily feasible along with the time passage. And also a lot of silk pieces are required for the restoration of cultural property, but it is difficult to find the required amount from the old silk pieces. To resolve these problems, the electron irradiation method was developed for the accelerated ageing of silk around 1965 and now the electron irradiated silk was usually used for the reatoration of important silk-mounted paintings.

However, there is still some problems in this method and some improvement is required from some restorers. In this report, we try to understand the chemical properties of the accelerately aged silks by some analytical method. Some other method like ultraviolet irradiation were also adopted for accelerately ageing and we found that the longwave UV (300-400nm) exposure is also a hopeful method to lessen the strength of the silk.