

氏名	スギ オカ ナ ホ コ 杉 岡 菜穂子
学位の種類	博士（文化財）
学位記番号	博美第351号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位論文等題目	〈論文〉江戸後期の唐 <sup>とうざん</sup> 棧布に用いられた金属化合物染料の材料科学的研究
論文等審査委員	
（主査）	東京芸術大学 教授（美術学部） 桐野文良
（副査）	” ” （ ” ） 稲葉政満
（ ” ）	” ” （ ” ） 永田和宏
（ ” ）	” ” （ ” ） 木島隆康
（ ” ）	” ” （ ” ） 山下了是
（ ” ）	” 名誉教授 北田正弘

（論文内容の要旨）

## 1. 緒言

唐棧は室町時代以前から輸入された綿の縞織物で、明治初期から国産品が生産されたが、明治中期には生産されなくなった。室町時代の古渡り、江戸時代中期までの中渡り品は貴重な織物として茶道具の仕覆（しふく）とよばれる袋などに珍重されている。糸色は赤、藍、黄、橙、白などが使われているが、製造された時代および生産地など、不明な点が多い。本研究では、特異な性質を示す黄色糸および橙色糸顔料の微細構造の解明を目的としている。

## 2. 研究方法

試料は、江戸後期の渡来唐棧布および明治初期の和唐棧布（北田蔵）を用いた。糸の形状は寸法測定、色は分光光度計による測定、微細構造は走査型電子顕微鏡（SEM）観察、成分はEDS、結晶構造はX線回折で分析した。繊維断面の化合物分布の観察には高分解能SEM、ナノ構造の観察には透過電子顕微鏡（TEM）を用いた。また、観察用繊維断面の切り出しには、アルゴンによるイオンミリング装置を用い、FIB法によりTEM観察用薄片試料を作製した。

## 3. 研究結果および考察

### 3.1 黄色糸

用いた唐棧に使われている黄色糸の太さは平均約21 $\mu$ m、長さは約26mmで、この寸法から判断して海外産の高級綿糸である。分光反射率/スペクトルから求めた吸収端は2.3eV（ $\lambda$ =536nm）および1.7eV（ $\lambda$ =730nm）である。SEMで観察すると、糸の表面には長さが約1 $\mu$ mの針状の粒子が付着している。この粒子および繊維表面のEDSからはCrおよびPbが検出された。X線回折の結果、クロム酸鉛（PbCrO<sub>4</sub>）が検出された。これはクロムイエローと呼ばれる黄色顔料であり、19世紀初頭に欧州で合成された人工顔料で油画などにも使われている。古渡り唐棧はインド産などと推定されているが、19世紀には欧州で開発されたクロムイエローが植物染料に替わって南アジアで使われたものと考えられる。わが国には、江戸末から輸入され、国産唐棧からもクロムイエローが検出された。

### 3.2 橙 色 糸

用いた唐棧に使われている橙糸の太さは約20 $\mu$ m、長さは約27mmで、黄色糸同様、海外産の綿糸である。分光反射率に現れた吸収端は2.1eV ( $\lambda$ =590nm) および1.7eV ( $\lambda$ =725nm) であり、黄色糸よりも短波長側に吸収端があり、橙色を示すスペクトルである。SEM観察では、糸の表面が着色剤と思われる物質の膜で覆われている。この顔料膜のEDSからは黄色糸同様CrおよびPbが検出され、糸内部からもCrおよびPbが検出された。EDSおよびX線回折の結果、塩基性クロム酸鉛 ( $Pb_2CrO_5$ ) と一致する。これはクロムレッドと呼ばれる橙色顔料である。19世紀初頭に欧州でクロムイエローが開発されたが、原料の配合割合、溶液のpHや反応時間などの条件を変えることによって、黄色や橙色など色味を調整して糸染めを行っていたと推察される。

### 3.3 繊維断面の観察

渡来品橙糸の繊維断面を高分解能SEMで観察すると、繊維の内部では $PbCrO_4$ および $Pb_2CrO_5$ が100～500nmの微結晶として析出し、繊維断面の外周に沿って同心円状に分布している。析出物の分布が乱れた領域も観察され、繊維表面近傍および綿繊維中心部の空洞であるルーメン表面近傍には無析出物帯が存在する。染色前から繊維に存在していたクラック領域には $Pb_2CrO_5$ の優先析出が観察され、その周囲にも無析出物領域がみられる。微結晶の分布状態から、繊維中の欠陥部分であるアモルファス領域に優先析出し、微結晶の分布は木綿繊維のアモルファス領域の分布を示すものと考えられる。国産品橙糸でも微結晶は同心円状に分布しているが、渡来品に比べるとクラック等の欠陥が多く、これらへの $Pb_2CrO_5$ の析出が大量に観察された。析出物の分布は繊維の構造と欠陥を顕しており、デコレーション法として綿繊維の構造解明に使うことができる。この方法で評価した国産唐棧の繊維品質は渡来品より低い。

### 3.4 繊維内のナノ構造観察

黄色糸の繊維断面をEDSで分析すると、PbおよびCrの濃度は表面近傍から中心部まではほぼ一定である。渡来唐棧黄色糸の内部を透過電子顕微鏡で観察すると、ナノサイズの微細な結晶が存在し、寸法および形状から2種に分類される。一つは繊維の長手方向に沿ってほぼ平行に分布する針状結晶で、寸法は長さが50～100nm、幅が10～20nmの斜方晶 $PbCrO_4$ 結晶である。他方は、約3～5nmの微細な多角形状粒子で、単斜晶 $PbCrO_4$ 結晶である。TEM観察でもクロム酸鉛の結晶粒子の分布には均一な領域と不均一な領域があり、後者は木綿繊維の構造が乱れた部分で優先的に成長している。 $Pb_2CrO_5$ のTEM観察でも長さが100～300nm、幅が20～50nmの単斜晶 $Pb_2CrO_5$ 結晶であるが、5～10nmのナノ結晶が集まった針状の粒子となり、結晶の方向はランダムである。これらの繊維内部結晶も染色に寄与している。

## 4. 結 論

天然染料から人工染料に替わる技術革新の時期である江戸時代後期の渡来唐棧および明治初期の和唐棧に使われている金属化合物染料について検討した。染料にはクロムイエローなどの鉍物染料が用いられ、ナノ構造および染色機構を明らかにした。さらに、デコレーション法が繊維の構造解明に使えることを示し、綿繊維などの構造を明らかにした。以上の材料科学研究は、文化財保存に極めて重要な基礎データとなり、得られた手法は文化財の保存技術の開発にも応用できる。これらの結果は既に6報の論文として学会誌に掲載され、国際学会での講演も行った。

(博士論文審査結果の要旨)

申請論文は、江戸時代にわが国に輸入された木綿の縞織物である唐棧布(渡来唐棧)を研究試料に取り上げ、分光学的手法や透過型電子顕微鏡的手法からX線コンピュータトモグラフィ(X線CT)など幅

広い材料科学的研究手法を駆使して繊維一本内の染色の状態を詳細に解析し、染色の機構を解明したものである。さらに、わが国で栽培が始まった綿に染色された試料での解析から動物性繊維である絹や羊毛への染色状態まで幅広く扱い先駆的な研究成果をまとめたものである。

渡来唐棧布に用いられている染料を分析し、その中で黄色および橙色部分に用いられた鉍物系の無機顔料のクロム酸鉛系顔料に着目して研究した。繊維表面および繊維中の元素や結晶の分布を電子顕微鏡的視点から詳細に検討した結果、繊維表面には板状の結晶が析出し、内部には単斜晶系と斜方晶系の結晶系の異なる2種類の微結晶が存在していることを明らかにした。この2種類の結晶系は浸漬時間や温度などにより変化することを実験的に明らかにしている。これは西洋染色法などの文献資料には記載がなく本研究により新たに得られた知見である。同様の手法を栽培が始まった当初の国産の綿を染めて作製した唐棧布の染色状態を解析し、その結果を渡来品と比較すると、生成している染色剤は類似であるが、析出状態に差が見られる。これは用いた木綿の質（状態）に起因していることを明らかにした。木綿繊維を形造るセルロースは非晶質部分と結晶化した部分からなることが知られているが、この部分に対応してクロム酸鉛の析出はこのうち結晶質部分に主に生じており、デコレーション手法として用いることができることを見出した。このことは繊維の構造等の特性を解析する上で重要な情報を提供することを示している。さらに、動物性の繊維である絹や羊毛へ展開し、本研究により確立した解析手法が染色機構の解析に有効であることを実証している。

本研究により得られた成果は、染色機構の材料科学的解析の手法の確立ならびに各種繊維への応用が可能であることを示している。さらに、結晶-非晶質と言った繊維の有する物理的特徴を染色により解析を可能にしている。このような成果は保存や修復に関する材料科学的な基礎的な知見を与えており、その応用範囲も広い。また、試料も糸を構成する繊維一本で解析が可能であり非破壊分析に近い手法で、文化財の新しい研究方法としての可能性が高いことを実証している。

上述の研究成果は審査付きの学会投稿論文として9報がすでに公開されていること、ならびに学会講演も12件（海外講演2件、招待講演1件を含む）行ない高い評価を得ている。また、本研究の一部は独立行政法人日本学術振興会の特別研究員として採択されておこなったものである。以上のことから、本申請論文は博士（文化財）の学位を授与するのに相応しい内容であり、高い研究水準にある論文であると判断できる。

以上