

# イオン液体の文化財修復・修理材料への代替溶剤としての可能性

高木秀明・戸川泰輔

## 1. 緒言

現在の日本における環境問題に対する施政は、「進行する地球温暖化と対策技術」と「我が国の循環型社会づくりを支える技術 —3R・廃棄物処理技術の発展と変遷—」の二本柱であることが、平成19年度環境白書からうかがえる<sup>1</sup>。「公害問題への対応・対策と自然・地球環境の保護」という対処的な行政から国民・企業・地方公共団体・諸外国と連携をとりながら、幅広い視点に立った行政を執り行うスタイルに変化してきた。平成13年版から、循環型社会白書（循環白書）が刊行され、平成19年版では、従来の環境白書と合冊となった。平成18年版環境白書には、循環型社会についても触れられているが、地球温暖化対策と循環型社会形成の必要性が、その二問題の関連性が冒頭に触れられていないにも関わらず、自ずとリンクするような印象を与えられる。つまり、この二つの問題を切り離さずに対応して行くことが必要である。

地球温暖化に対する対策として、二酸化炭素の排出の削減が、即効性の議論は別として、抜本的な対策ではあるが、二酸化炭素の主な発生源は、化石燃料である石油・石炭・天然ガスの燃焼である。これらのうち石油・石炭は、エネルギー源だけでなく、原材料としても消費されており、資源の枯渇問題は、代替エネルギーの探索だけでは、解決されないことがうかがえる。そこで、「持続可能な社会への転換」が必要とされるわけである。その中には、循環型社会の構築も含まれるであろう。循環型社会は、Reduce（発生の抑制）、Reuse（再利用）、Recycle（再生利用）を通じて構築を行うと提唱されている。さらに、人間社会においては、エネルギー消費を身近に感じにくいサービスのようなものにも化石燃料の消費が潜んでいることにも注意を払う必要がある<sup>2</sup>。

物質的な側面から人間生活を支え、その発展に寄与した学問の一つに化学がある。衣食住に必要な物資を供給し、病気の治療や予防等生活の質を向上させたという面と公害に代表されるように人体や自然環境に悪影響を及ぼすという二面性を持っている。とくに後者は、「化学物質＝有害物質」という言葉で表現されることもある。資源とエネルギー、廃棄物と健康被害などを総合的に考える必要性から、環境問題に配慮し、持続可能な活動ができる化学という概念が生まれ、グリーンケミストリーと呼ばれている<sup>3</sup>。グリーンケミストリーでは、物質を設計・合成するとき有害物質をなるべく使わない・出さない化学として定義されている。付け加えて、爆発などの事故につながりにくい物質やプロセスを考慮することも含まれている<sup>4</sup>。具体的には、物質を合成する過程において、従来の原料や溶媒などをそれらに変わるものに置き換え、合成物質そのものを無害にし、物質そのものが無害になれば、万が一、環境に暴露したとしても心配はいらなくなると考えられている。

物質を合成する場合に、物質の構成要素ではないが、反応場を構築する際必要不可欠なものとして溶媒があげられる。溶媒自身は、物質合成の収支に関与することは無いが、溶液あるい

は懸濁液、乳化液の状態での反応濃度や反応温度の調整に用いられることがある。使用済み溶媒は、再生されることもあるが、いずれは、廃棄されることになる。溶媒には引火性・発火性など化学事故につながったり、発がん性などの健康被害をおよぼしたりする恐れのある有機系溶媒も使用される場合が多くある。グリーンケミストリーの観点から、これらの有機溶媒使用のリスクを避け、欠点を補える代替溶媒の模索が行われている。具体的な代替溶媒の候補として、水、超臨界状態の二酸化炭素や水、イオン液体がある。いずれも、火災、有害性、廃棄物などの問題を考慮した上での候補溶媒であるが、既存プロセスの装置・設備・反応の変更も必要になる溶媒もある。

文化財を次世代に伝えて行くための自然科学的研究の保存科学の分野では、文化財の分析化学的な研究から、文化財の材質や素材といった材料化学的な研究、さらにそれが発展して、文化財の修理や修復に用いる新素材・新材料の開発へとつながり、伝統的な素材と相補しながら使用されている。付け加えるならば環境問題にも目を向ける必要がある<sup>5</sup>。そこで保存科学的な観点から眺めてみると、文化財の修理や修復の際に使用される材料にも、有機溶媒が使用される場合がある。例えば、油彩画の修復過程において、表1-1に示す有機溶媒（溶剤）が用いられている<sup>6</sup>。付け加えて、いずれの溶剤もその機能を果たすために揮発性が高いことが特徴である。揮発性有機化合物（VOC）排出規制に該当する物質も含まれている。溶剤を扱う場合には強制換気機能がついた場所で行うことが望ましいが、いずれは、排出量の多少に関係なく、大気汚染物質となるため、人間の健康被害を抑えつつ、回収機能をもつ装置も必要である。

本研究では、グリーンケミストリーの概念に則り、文化財修理や修復に用いる代替溶剤について、現在使用している溶剤の使用方法を大きく代えないで行うという点に注目して探索を行った。文化財に使用されているのと同素材の先行事例、セルロース、シルクについて文献調査を行い、取り扱いのしやすさなどを考慮した上で候補イオン液体を選択し、油彩画の支持体である亜麻（主成分：セルロース）、まわた（シルク）、蚕のまゆ（シルク）の繊維の溶解実験を行った。

表1-1 修復溶剤特性一覧<sup>a</sup>

溶剤名	融点/℃	沸点/℃	引火点/℃
ベンジン	—	30~150	—
ペトロール <sup>b</sup>	—	156~180	42
テレピン <sup>c</sup>	-50~-60	149~180	—
オルトキシレン	-25.2	144.4	32
メタキシレン	-47.9	139.1	—
パラキシレン	13.3	138.4	27
ベンゼン	5.5	80.1	-11.1
アセトン	-94	56.1	-17
エタノール	-114.5	78.325	—
メタノール	-96	64.65	—

<sup>a</sup>融点・沸点・引火点は、溶剤名に記号のついていない溶剤については、参考文献7を参考にした。

<sup>b</sup>参考文献6

<sup>c</sup>参考文献8

## 2. 文献調査と候補イオン液体の選択

試薬メーカーから入手できるイオン液体には、大きく分けて陽イオンの種類により、ピリジニウム (pyridinium) 系とイミダゾリウム (imidazolium) 系 (図1-1) がある。先行事例と価格、取り扱いやすさを考慮し、イミダゾリウム系を中心にして、イオン液体の性質について言及する。

### 2-1. イオン性液体 (イミダゾリウム系)

イオン性液体は、は、食塩のように陽イオン (カチオン) と陰イオン (アニオン) で構成されているイオン化合物であるにもかかわらず、常温・常圧で液体状態であり、常温溶融塩とも呼ばれる。(一般に塩とよばれるものは、常温・常圧では固体の状態である。) また、カチオンとアニオンの組み合わせにより、融点や水溶性などの性質が異なる (表1-2、表1-3)。

表1-2と表1-3のデータを検証すると、アニオンを固定し、カチオンのR<sub>1</sub>部位のアルキル鎖が長くなる (カチオンの大きさが大きくなる) につれて融点が低くなる。水溶性については、カチオンの大きさ・アニオンの大きさ (種類) の両方に関係があることがいえる。

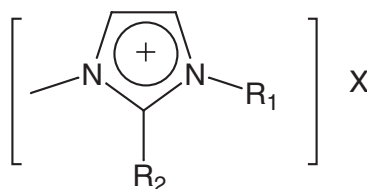


図1-1 イオン性液体

表1-2 イオン性液体の融点<sup>9</sup>

イオン性液体 <sup>a</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	融点/°C
EMIM Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	88
BMIM Cl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	73 <sup>a</sup>
HMIM Cl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	H	-85
OMIM Cl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	H	-55

<sup>a</sup>65°Cとする報告もある (参考文献10)

表1-3 イオン性液体の水溶性<sup>9</sup>

イオン性液体	R <sub>1</sub>
EMIM Cl	水溶性
EMIM Br	水溶性
EMIM BF <sub>4</sub>	水溶性
EMIM PF <sub>6</sub>	水溶性
HMIM Cl	水溶性
HMIM Br	水溶性
HMIM BF <sub>4</sub>	非水溶性
HMIM PF <sub>6</sub>	非水溶性

溶媒としてイオン性液体を考えた場合、その特筆すべき特徴は、ほぼゼロに近い蒸気圧を持つこと（揮発しない）、引火性や可燃性がないことから、有機系溶媒に替わる環境に低負荷な溶媒として利用できる可能性がある。また、イオン性液体は高い極性を持ち、多くの有機・無機化合物を溶解できるため、代替溶媒として利用できる範囲が広いと考えられている。揮発性や引火性が高く使用に危険が伴う従来の絵画修復に用いる溶剤の代わりに、ほとんど揮発することがなく、引火性や可燃性がないイオン性液体を使用することができれば、揮発した溶剤の吸引による人体への健康被害を含めた修復作業の安全性が向上し、大変有益であると考えられる。

## 2-2. 文献調査

亜麻、絹に対してイオン性液体がどのような影響を及ぼすのかを実験するのにさきがけて、イオン性液体が、亜麻の繊維を構成する多糖高分子のセルロース、タンパク系高分子の絹（シルク）に対する溶解性について文献を調査した。

### イオン性液体によるセルロース<sup>注1</sup>の溶解と再生成の実験についての報告<sup>11</sup>

溶解実験には、1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM<sup>+</sup>) をカチオンとし、アニオンにCl<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>が、それぞれ組み合わせたイオン性液体が使用された。アニオン側をCl<sup>-</sup>に固定し、カチオンのアルキル基の部分をもbutyl、hexyl、octyl (BMIM<sup>+</sup>, 1-hexyl-3-methylimidazolium (HMIM<sup>+</sup>), 1-octyl-3-methylimidazolium (OMIM<sup>+</sup>)) と長くなる（カチオンのサイズが大きくなる。）ように変えた場合の溶解性についても実験がなされた（表2-1）。

一方、セルロースのサンプルには溶解パルプ（レーヨンを作る過程で得られたセルロース）が用いられた。

このサンプル0.5~1.0gを事前処理なしで、11個のガラス製の小瓶に分けて入れ、そこにイオン性液体10gをそれぞれ加えられた。そして溶液は、攪拌せずにホットプレートか家庭用電子レンジ（MW）で加熱され、溶解状態の変化が観察された。なお、BMIM Clは事前に70℃まで加熱され、液体状態にした後使用された。

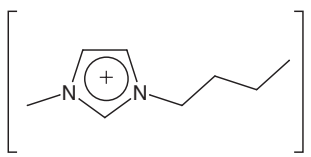
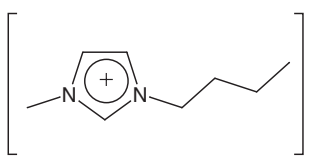
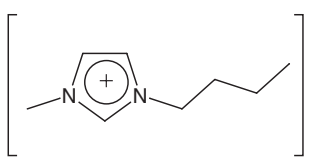
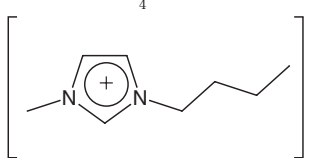
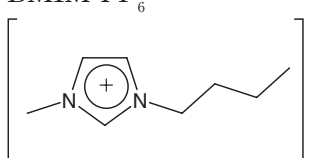
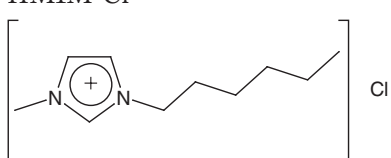
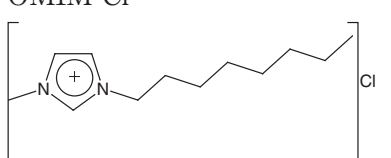
実験室内の環境下では、イオン性液体によるサンプルの溶解はほとんどなかった。（ただし、イオン性液体は、繊維中には浸透していた。）しかし、加熱（MWで加熱した場合の最終的な到達温度は不明<sup>注2</sup>）すると、イオン性液体BMIM Cl、BMIM Br、BMIM SCNに、サンプルはゆっくりと溶解し、粘性のある溶液が得られ、最も特徴的な結果はBMIM Clを用いた場合で、100℃まで加熱することで、溶解度は10wt%まで上昇したと報告されている。

また、MWでの加熱によって、イオン性液体のサンプルに対する溶解度は明らかに上昇し、特にBMIM Clを用いた場合、溶解度は25wt%まで上昇し、得られた溶液は無色透明で粘性が高く、溶液中でのサンプルはペースト状の形をとったと報告されている。

カチオンのサイズを変化させたイオン性液体BMIM Cl、HMIM Cl、OMIM Clを用いて溶解パルプを加熱（100℃）溶解する実験では、BMIM Clを用いた場合の溶解度が10wt%なのに対し、HMIM Clでは5wt%、OMIM Clでは溶解パルプはほとんど溶解しないと報告されている。

イオン性液体中でのセルロースの溶解度は、加熱により増加することは明らかであり、MW

表 2 - 1 実験に用いられたイオン性液体の性質<sup>9)</sup>

イオン性液体	物 性
BMIM Cl  Cl	融点 73℃ 粘度 170.1cP (80℃) 水溶性
BMIM Br  Br	水溶性
BMIM SCN  SCN	—
BMIM BF <sub>4</sub>  BF <sub>4</sub>	融点 -71℃ 粘度 118.3cP (25℃) 水溶性
BMIM PF <sub>6</sub>  PF <sub>6</sub>	融点 6.5℃ 粘度 272.1cP (25℃) 非水溶性
HMIM Cl  Cl	融点 -85℃ 粘度 10222cP (25℃) 水溶性
OMIM Cl  Cl	融点 -55℃ 粘度 33060cP (20℃) 水溶性

を使用すると、さらに効果が高まる。ただし、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ をアニオンとしたイオン性液体は、加熱しても、セルロースを溶解しない。この理由は、組み合わせるアニオンが、セルロース繊維構造中の水素結合に作用するような性質を持つものであるほどセルロース繊維を溶解しやすい傾向があり、特に、 $\text{Cl}^-$ は、セルロース間の水素結合を解離する作用が最も高いアニオンであると考えられている。ただし、カチオンのサイズが大きくなると、 $\text{Cl}^-$ の寄与が抑制され、セルロースに対する溶解能力は低下すると考えられている。

溶解したセルロース繊維の再生成の実験についても次のように報告されている。BMIM Cl中に溶解パルプを溶解させた溶液（溶液中のパルプの繊維構造は、一度完全に分解されている。）を用い、その溶液に水を加えてセルロース繊維を沈殿させ、繊維を再生成させる。この再生成物の表面構造とBMIM Clに溶解する以前のパルプの表面構造を、走査形電子顕微鏡（SEM）を使って比較観察した。再生成された繊維表面の構造は、イオン性液体に溶解される以前のパルプの繊維表面の構造と比べ、ひとつひとつの繊維が明らかに粗く、それらの境界も曖昧であった。イオン性液体中に溶解したセルロース繊維は、水などを用いて、再生成が可能だが、もとのような繊維構造には戻らなかった。

#### イオン性液体によるシルクフィブロイン<sup>注3</sup>の溶解と再生成の実験についての報告<sup>12</sup>

溶解実験には、BMIM Clのほか、カチオンBMIM<sup>+</sup>に対してアニオンBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、 $\text{BF}_4^-$ をそれぞれ組み合わせたイオン性液体が用いられた。またカチオンサイズによるシルクに対する溶解性の違いを考慮して、カチオン1-butyl-2-3-dimethylimidazolium (DMBIM<sup>+</sup>)にアニオンCl<sup>-</sup>を組み合わせたイオン性液体と、カチオン1-methyl-3-methylimidazolium (EMIM<sup>+</sup>)にアニオンCl<sup>-</sup>、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ をそれぞれ組み合わせたイオン性液体もあわせて用いられた（表2-2）。（EMIM<sup>+</sup>、BMIM<sup>+</sup>、DMBIM<sup>+</sup>の順でカチオンのサイズが大きくなる。）

一方、サンプルには、飼育した蚕から得たまゆ（コクーンシルク）が使用された。シルクの繊維核（フィブロイン）の溶解に的をしぼるため、繊維核を覆うセリシンが除去され、よく乾燥された。しかし、BMIM Br、BMIM  $\text{BF}_4$ 、BMIM Iを用いた実験では、セリシンは除去されおらず、繊維上に残されていた。

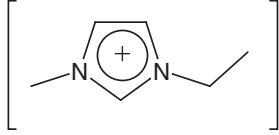
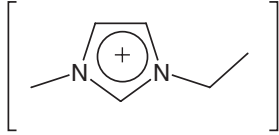
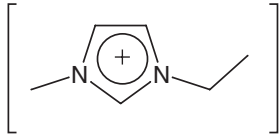
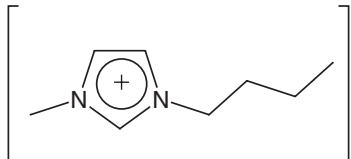
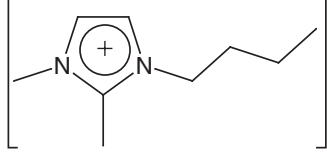
実験は、よく乾燥させたサンプルをイオン性液体中に、攪拌しながら加えるという方法がとられ、また、サンプルとイオン性液体の混合液の温度は、オイルバスを用いて100℃に設定された。（MWを用いた加熱法はシルクの熱分解のため、失敗したと報告されている。）さらに、イオン性液体の吸湿性を考慮して、BMIM<sup>+</sup>、DMBIM<sup>+</sup>を含むイオン液体はそれぞれ窒素雰囲気下で、EMIM<sup>+</sup>を含むイオン液体は、それぞれヘリウム雰囲気下で実験が行われた。

そして、BMIM Cl中に12.24wt%のシルクフィブロインが溶解した混合液を、スライドガラスにとり、広角X線散乱装置（WAXS）で溶液中のシルクの状態が観察された。

溶解実験の結果、得られたイオン性液体とサンプルとの混合液は澄んだ琥珀色で、サンプルが10wt%以上の混合液は、粘性が顕著であったと報告されている。

Cl<sup>-</sup>をアニオンとするイオン性液体EMIM Cl、BMIM Cl、DMBIM Clを用いた場合に、サンプルの溶解性とカチオンサイズが、比較された。EMIM Clを用いた場合の溶液の濃度が23.3wt%であるのに対し、BMIM Clを用いた場合は13.2wt%、さらにDMBIM Clを用いた場合では8.3wt%と、カチオンのサイズが大きくなるにつれ、溶解度が減少する。また、カチオン

表 2 - 2 実験に用いられたイオン性液体の性質<sup>9)</sup>

イオン性液体	物 性
EMIM Cl  Cl	融点 88℃ 粘度 61.2cP (80℃) 水溶性
EMIM BF <sub>4</sub>  BF <sub>4</sub>	融点 14.6℃ 水溶性
EMIM AlCl <sub>4</sub>  AlCl <sub>4</sub>	—
BMIM I  I	—
DMBIM Cl  Cl	融点 102℃ 水溶性

をBMIM<sup>+</sup>に固定し、アニオンの種類を変えて比較された。BMIM Clを用いた場合の溶解度13.2wt%に対し、BMIM Brを用いた場合は0.70wt%、BMIM Iを用いた場合は0.20wt%、さらにBMIM BF<sub>4</sub>を用いた場合は、サンプルは全く溶解しなかった。加えて、BMIM Br、BMIM Iが溶解したのは、繊維上に残っていたフィブロインを覆っているセリシンのみであった。一方、EMIM Clとカチオンが同じEMIM BF<sub>4</sub>、EMIM AlCl<sub>4</sub>を用いた場合では、サンプルは全く溶解しなかったと報告されている。

WAXSデータから、BMIM Clに溶解させたシルクからは、溶解前に見られたシルク繊維のβシート結晶構造に帰属できる特徴的なピークは、観測されず、BMIM Clに相当するピークも、観測されなかった。これは、シルクがアモルファスな状態であると考察されている。

BMIM Cl中に9.51wt%のシルクフィブロインが溶解した混合液（100℃）をシリコンウェハーあるいはスライドガラス上にキャストし、メタノールあるいはアセトニトリルにて、BMIM Clをそれぞれ洗浄除去後、生成したフィルムの違いを、光学顕微鏡を使った表面状態の観察、WAXSおよびレーザーラマン分光による結晶度の差を比較している。水での洗浄では、フィルムが水に溶解したと報告されている。

光学顕微鏡観察から、メタノールで洗浄して再生成されたシルクフィルムの表面はあまりなめらかではなく、色は透明で、複屈折性を持っていた。一方、アセトニトリルで洗浄したものは、光の散乱によって白色で、表面は起伏に富んでいたと報告されている。

WAXSを用いて両洗浄方法でのフィルムの結晶度を比較分析し、その結果、メタノールで洗浄したフィルムがコクーンシルクと同様の高い結晶度を示している。アセトニトリルを用いたものは結晶度が低かった。ラマン分光法を用いた分析の結果からも、再生フィルム、コクーンシルクともに、 $\beta$ シート構造の存在を示すピークが見られた。しかし、結晶度はコクーンシルク、メタノールで洗浄したもの、アセトニトリルで洗浄したものの順に低下していた。特に、アセトニトリルで洗浄し、再生成されたフィルムの結晶度は著しく低かったと報告されている。

### 文献調査のまとめ

以上の二つの報告論文をまとめると、イオン性液体を用いてセルロースやシルクを溶解するには加熱が必要であり、顕著な効果の発現には、100℃程度の加熱が必要である。また、BMIM Clなどのように、室温以上の融点を持つイオン液体は、液体状態にするために事前に融点以上の加熱が必要である。Cl<sup>-</sup>をアニオンとしたイオン性液体は、Cl<sup>-</sup>が、セルロースあるいはシルクの繊維間の水素結合の切断を促す。よって、アニオンCl<sup>-</sup>の存在下では、セルロースあるいはシルクの繊維が溶解する可能性がある。また、セルロースの溶解実験の報告ではBr<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>をアニオンとしたイオン性液体、シルクの溶解実験の報告ではBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>をアニオンとしたイオン性液体を用いることで、その溶解が確認されている。Br<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>もまた、Cl<sup>-</sup>ほどではないが、水素結合の切断に関与すると考えられる。

水やメタノール、アセトニトリルを使って、イオン性液体を取り除き、再生成された再生繊維はイオン性液体に溶解する以前の繊維に比べて、表面構造のきめが粗く、結晶度も低いことから、もはや元の状態には戻っておらず、繊維が溶解してしまった証拠であると考えられる。

## 3. 実験

イオン液体が、絵画修理・修復の際に使用する溶剤として使用可能かを絵画の支持体となる繊維（亜麻、絹）に対して溶解実験を行った。今回の実験では、イオン性液体が支持体の構成成分（繊維）にどのような影響を与えるかを知るために、支持体部分には絵具やニスなどは塗られていないものとし、さらに絵画用の前処理が行われていないものとした。また、イオン性液体が汚れを除去する能力についても対象外とした。そのため、市販の繊維を精製して使用した。

### 3-1. イオン性液体の選択

イオン性液体を絵画修理・修復に対して使用するために、要求される条件を以下に示す。



- ・セルロースやシルクを溶解しない

イオン性液体を使用することで、絵画の支持体に影響を与えてはいけない。文献調査から  $\text{Cl}^-$  をアニオンとしたイオン性液体では、 $\text{Cl}^-$  によるセルロースあるいはシルクの繊維間の水素結合の切断、そして溶解を促すという事実が報告されている。 $\text{Cl}^-$  をアニオンとするイオン性液体の使用は望ましくない。付け加えて、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{I}^-$  をアニオンとしたイオン性液体でも、 $\text{Cl}^-$  ほどではないが、セルロースやシルクの溶解が確認されているため、使用しない方がよい。

- ・低融点で、室温で液体である

高温のイオン性液体を絵画の支持体に直接使用すると、絵画を傷つける恐れがある。よって使用するイオン性液体は室温（ $20^\circ\text{C}$  程度）で液体としてふるまい、事前の加熱が必要ないものが望ましい。また、同様の理由で、絵画の支持体にイオン性液体を付着した後に溶解度を高めるために、加熱することも避けなければならない。

- ・粘性が低い

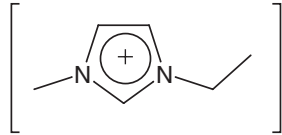
イオン性液体は蒸気圧がほとんどゼロであるため、使用した場所に半永久的にとどまることになる。塗布や回収などを考慮すると、粘性の高いイオン性液体は扱いが難しい。（例えば玉になった状態で表面にとどまってしまうと繊維の隙間に浸透しない。）ただし、イオン性液体を水などで除去する方法もある。

- ・入手が比較的容易である

たとえ有効なイオン性液体でも、入手が困難なものでは意味がない。よって、一般の試薬メーカーから入手が可能なものでなければならない。

これらの点を考慮した上で、Merk社製の1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (EMIM  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) を選択した。このイオン性液体は、融点が  $-9^\circ\text{C}$  のため室温で液体である。また粘度も  $20^\circ\text{C}$  で  $45\text{cP}$  とかなりの低粘性である（表3-1）。

表3-1 EMIM  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  の基本構造と物性<sup>9</sup>

イオン性液体	物 性
EMIM $\text{CF}_3\text{SO}_3$ 	融点 $-9^\circ\text{C}$ 粘度 $45\text{cP}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) 水溶性

### 3-2. 実験

#### 機器

顕微鏡観察は、オリンパス実体顕微鏡SZX12-3111にて表面状態の観察、オリンパス金属顕微鏡BX60-33MBSにて、透過光観察を行った。

#### 材料

イオン液体は、Merk社製1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate for synthesisを精製せずに使用した。亜麻の繊維として麻糸リネン、絹の繊維としてまわたと繭の二種類を用いた。麻糸とまわたは、田中直染料店より、麻糸リネン25/2とまわた手紡糸6匁240Dを購入した。繭は高原社より切りまゆ（さなぎを取り出した繭）を購入した。

#### 前処理

麻糸とまわたとも、それぞれ1mに切断した後、沸騰した蒸留水100mLに入れ、30分間、100℃で加熱した。繊維が温かいうちに蒸留水ですすぎ、部屋干しにて乾燥させた。まわたは、亜麻と同様の方法で、洗浄・乾燥した。まゆの繊維は、1匹分の繭を1cm角にはさみで切断し、亜麻・まわたと同様に洗浄・乾燥を行った。乾燥後、各繊維は、ピンセットでほぐしてちぎり、スライドガラスにのせ、カバーガラスをかけ、顕微鏡観察を行った。

#### 観察実験

イオン液体を麻糸繊維・まわた繊維・まゆの繊維をそれぞれのせたスライドガラスに1滴滴下し、滴下直後・1週間・3週間・4週間と経時的に繊維の状態を顕微鏡観察した。

### 4. 結果と考察

EMIM  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ を滴下直後、どのサンプルも、繊維1本1本の境界がはっきりと確認でき、滴下以前の繊維の様子と比べ、溶解の兆候は見られなかった。さらに、1週間経過後の顕微鏡観察においても、どのサンプル繊維においても変化は見られなかった。3週間経過後の観察でも、サンプルの繊維自体には変化は確認できなかった。しかし、繊維の周囲に白い斑点のようなものが現れた。これはイオン性液体が空気中の水分と反応し、加水分解を起こし結晶として析出したものと考えられる。常に換気が行われている状態で経時変化の観察実験を実施していたため、空気中の水分がスライドガラスとカバーガラスの間隙から進入したものと考えられる。今回使用したイオン性液体は水溶性であり、水に対しては安定であるとも考えられるが、長期間空気に触れることにより加水分解が起こったものと推測される。4週間経過後の観察でも、この白い斑点のようなものはサンプルの繊維周辺に残っていたが、繊維それ自体には変化は見られなかった。(写真)なお、イオン液体の量は、減少していなかった。

約1ヶ月の経過観察ではイオン性液体は、繊維を溶解することも無く、繊維に影響を与えないことがわかった。これは、今回実験に用いたイオン性液体が繊維内の水素結合に参与するアニオン（特に $\text{Cl}^-$ ）を持たず、加熱を与えることがなかったためと考えられる。ただし、3週間以降は、イオン性液体が加水分解により変性している可能性があるが、顕微鏡観察において繊維への影響は認められなかった。絵画修理・修復における工程等で溶剤を用いる場合におい

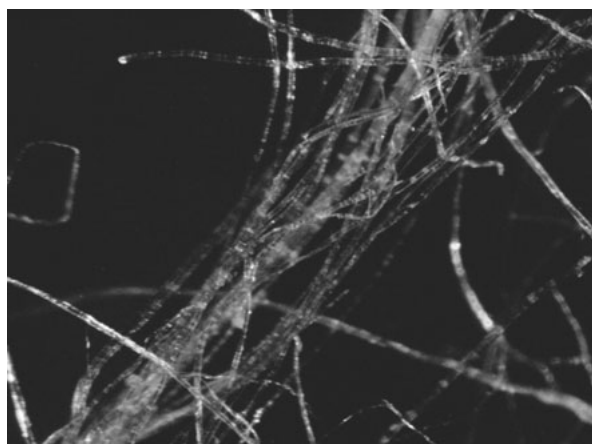


図4-1 滴下前の顕微鏡写真：亜麻

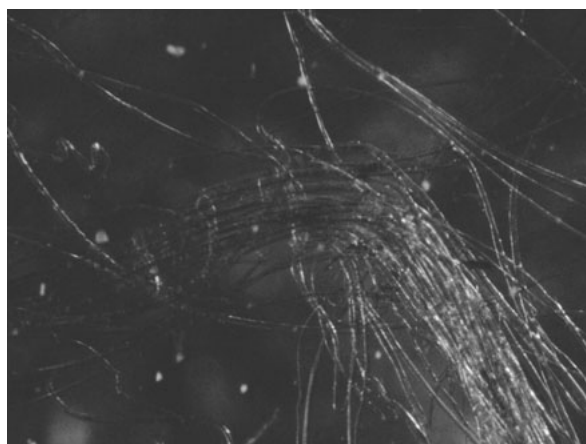


図4-2 滴下後4週間の顕微鏡写真：亜麻

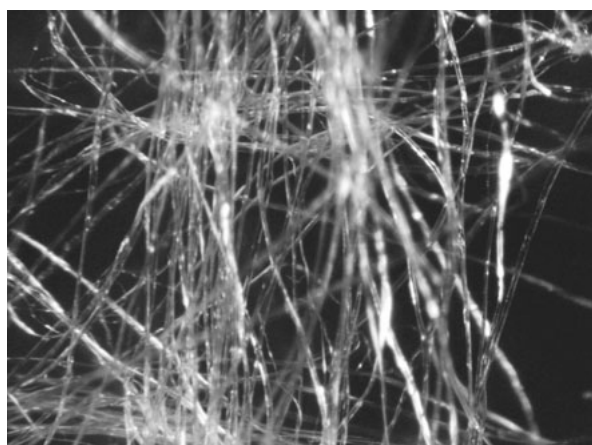


図4-3 滴下前の顕微鏡写真：まわた

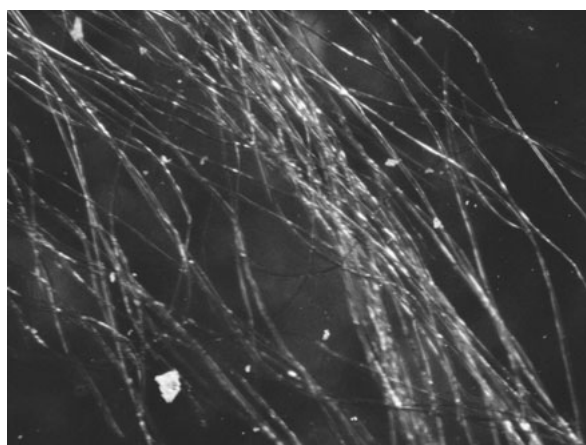


図4-4 滴下後4週間の顕微鏡写真：まわた

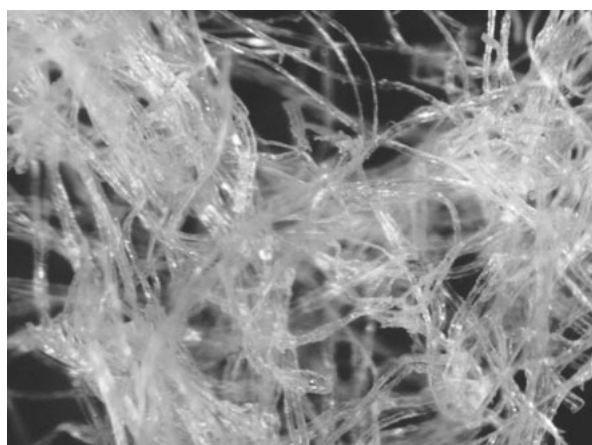


図4-5 滴下前の顕微鏡写真：まゆ

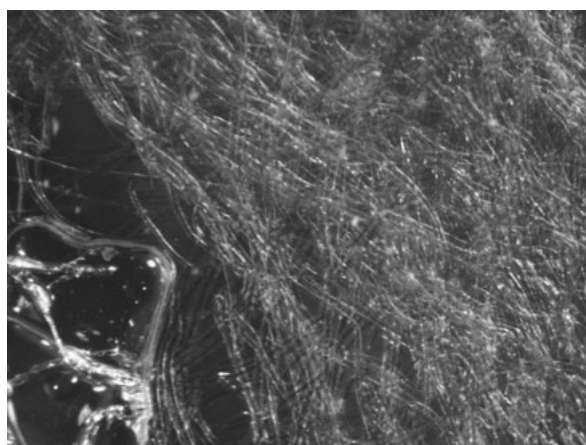


図4-6 滴下後4週間の顕微鏡写真：まゆ

て、溶剤が修復箇所にあるのは長くとも数時間であるから、イオン性液体が1ヶ月間繊維上にとどまることは無い。つまり、この経時変化観察の期間において繊維に悪影響を与えなかったという結果は、代替溶剤としてイオン性液体が使用できる可能性があることを示している。但し、蒸気圧がほとんど無いため、イオン液体を繊維上あるいは周囲から除去するには、吸引や洗浄用溶剤を用いる必要がある。今回の実験は、イオン性液体の支持体に対する溶解性のみに限定したものであったため、今後は、イオン性液体の除去に関する作業特性について、ニスや絵具に対する溶解性、汚れを除去する能力などを調査、考察していく必要がある。

## 5. 結言

イオン性液体は、アニオンの組み合わせや加熱によってはセルロースやシルクの繊維を溶解する可能性がある。油彩画の支持体（キャンバス）材料である亜麻、日本画の支持体材料である絹に絵画修理・修復の作業条件にあったイオン性液体（1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate）を選択し、滴下し、大気中でその経時変化を顕微鏡で観察した結果、亜麻、絹のイオン性液体への溶解は、認められなかった。つまり、絵画の支持体に影響を及ぼすことはないと考えられる。今後、イオン性液体のニスや汚れに対する溶解能力や絵具に対する影響などについて引き続き調査していく必要があるが、イオン性液体には、絵画修理・修復における代替溶剤として使用できる可能性が認められた。

## 注

- (注1) セルロースは、分子式  $(C_6H_{10}O_5)_n$  で表される炭水化物（多糖類）で、多数のβ-グルコース分子がグリコシド結合により直鎖状に重合した天然高分子である。非常に安定した構造で、水・酸・塩基に不溶である。ビスコースレーヨンを製造するには、水酸化ナトリウム水溶液にセルロースを含む植物繊維を加え、水酸化ナトリウム溶液を取り除き二硫化炭素を加え、再度水酸化ナトリウム溶液に加えるとコロイド溶液となる。この溶液を希硫酸中で押し出と繊維が再生され、水洗・乾燥後化学繊維として使用される。この工程の一部をイオン液体で置き換えることで廃棄物の大規模な削減（イオン性液体が複数回の再利用可能であることから）が達成できると報告されている<sup>13</sup>。
- (注2) 繊維の局所的な異常加熱やマイクロ波の効果などを考慮する必要もある。
- (注3) シルクは水素、炭素、酸素、窒素から成るアミノ酸がペプチド結合した鎖状の化合物で、断面が三角形の二つの繊維核をもっており、その表面はセリシンで被われている。（一般的に、我々が衣類などとして利用している精練されたシルクとは、このセリシンを除去したものを指す。）シルクを溶解するためには、繊維核を構成する高分子の鎖がもつ反平行βシート構造の強力な水素結合を切る必要がある。

## 参考文献

- (1) 環境省編 平成19年版環境・循環型社会白書<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h19/index.html>
- (2) 高木秀明、吉備国際大学社会学部研究紀要、2003、67-72。
- (3) 日本化学会・化学技術戦略推進機構 訳編、渡辺 正・北島昌夫 訳、“グリーンケミストリー”、1999、11-16、丸善。
- (4) 日本化学会・化学技術戦略推進機構 訳編、渡辺 正・北島昌夫 訳、“グリーンケミストリー”、1999、

- 30、丸善.
- (5) 高木秀明、文化財情報学研究、2005、15-22.
  - (6) 田邊三郎助、登石健三、西川杏太郎、“美術工芸品の保存と保管”、1994、247-248、フジ・テクノシステム.
  - (7) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭：『化学事典』、1994、東京化学同人.
  - (8) 国際化学物質安全性カード (ICSC)、ICSC番号：1063 <http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss1063c.html>
  - (9) 大野弘幸、“イオン性液体—開発の最前線と未来—”、2003、28-32、シーエムシー出版.
  - (10) Jared L. Anderson, Daniel W. Armstrong, Guor-Tzo Wei, Anal. Chem. 2006, 78, 2893-2902.
  - (11) Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holbrey, Robin D. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 4974-4975.
  - (12) David M. Phillips, Lawrence F. Drummy, Deborah G. Conrady, Douglas M. Fox, Rajesh R. Naik, Morley O. Stone, Paul C. Trulove, Hugh C. De Long, Robert A. Mantz, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 14350-14351.
  - (13) Patricia L. Short, Chem. Eng. News, 2006, 84, 15-21.