

文化財修復に用いられる特殊な膠の作用機序に関する一考察

A preliminary study on repair mechanism of special glue used for the conservation of cultural properties

堤 宏守

山口大学創成科学研究科 (工学)

Hiomori Tsusumi

Graduate school of Sciences and technology for Innovation, Yamaguchi University

要旨

絵画は、描かれると同時にそれらを構成している材料である顔料、接着剤(膠)、基底材(紙、板、布など)の劣化が始まるとされ、その時点から保存や補修を考える必要があると言われている。特に文化財としての価値故に保存されている絵画の修復は、その絵画を後世に伝えるという大きな役割を果たす必要がある。この修復に際して、過去に行われた修復がかえって絵画の劣化を引き起こしている事例が報告されており、主に昭和 20 年代から 30 年代に行われた合成樹脂を用いた修復において大きな問題となっている。その原因である劣化あるいは白化した合成樹脂層を取り除きつつ、さらに確実な修復を実現する方法が求められている。本報告では、日本画家であり国の選定保存技術保持者である馬場良治氏が開発した特殊な膠による絵画修復の作用機序について、モデル実験を通じて考察を試みた結果について述べる。

1. 緒言

文化財の保護、補修が、日本において本格的に意識されるようになったのは、昭和 24 年の文化財保護法の制定以降とされているものの、文化財の補修などに合成樹脂を用いることは、既に第二次世界大戦以前から検討されていたと言われている(樋口, 2003)。絵画の剥離防止に最初に使用が検討されたのは、大学の研究室で合成されたアクリル樹脂のようである。その後、ポリビニルアルコールなども使用されるようになった。昭和 20~30 年以降は、これらの合成樹脂が工業的に大量に生産されるようになり、これが文化財の補修に本格的に使用されるようになってきた(早川, 2018)。

このように合成樹脂を用いた文化財(特に絵画)の補修が広く行われてきたものの、修復後、時間が経過する

につれて、これらの合成樹脂の劣化や白化による文化財の外見の悪化が見られるようになり大きな問題となっている。

この劣化や白化した合成樹脂層の除去と絵画本体の補修を行う方法については、多くの報告があるものの、合成樹脂層を除去しながら、同時に絵画修復を可能とする方法は、皆無であった。特に劣化した合成樹脂層においては、塗布後の架橋反応などにより不溶化している場合が多く、ポリビニルアルコールのような水溶性の合成樹脂であってもその除去が困難であった。このポリビニルアルコールの除去方法の 1 つとして、酵素を用いる方法(地方独立行政法人 大阪市立工業試験所ほか, 2016; 早川, 2018)が、報告されているものの、酵素による反応のため、除去に時間が必要であるほか、補修コストがかかるなどの課題を抱えている。

そのような中、日本画家であり国の選定保存技術保持者である馬場良治氏が開発した牛膠および魚由来の膠などをベースとする展着材(以下、開発膠と記す。)(馬場, 2013)は、馬場氏の文化財修復の体験を通じて開発されたものであり、劣化した合成樹脂層の除去と絵画修復を同時に行うことができるという優れた性能を有しているものの、その作用機序は明確となっていなかった。

以下に開発膠の調製方法を簡単に紹介する(馬場, 2013)。

- 1) 淡水魚あるいは海水魚の内蔵などのアラなどを自然発酵させる。
- 2) 1) を牛膠の水溶液に添加し、さらに自然発酵させる。
- 3) 2) の発酵液に、さらに牛膠の水溶液を添加後、成形、乾燥させて固形物を得る。

従って、開発膠は、その製法から牛膠由来のコラーゲ

ンを主成分とするものの、魚の内蔵由来の物質、発酵時に微生物により産生される物質等の混合物と考えられたため、それを単純化したモデルとして、膠を加熱処理することにより水溶化させた素材であるゼラチンをモデル化合物として用い、開発膠を用いた絵画修復を模した処理を行う実験を実施し、その結果を参考にすることにより開発膠の作用機序を推察した。以下では、その結果について報告する。

2. 実験

2.1. 試験片の作製

絵画修復モデルとして試験片を以下の手順に従い調製した。市販の檜板（24 cm×8.5 cm×1 cm）の表面に、顔料として日本画用岩絵具（岩桃 13、ナカガワ胡粉絵具（株））を透膠液（ナカガワ胡粉絵具（株））に分散させたものを用いて線を描き、これを乾燥させたものを、試験片(a)とした。

合成樹脂による補修モデルとするために、先に調製した試験片(a)に、合成樹脂液を塗布後、乾燥させた試験片(b)を調製した。なお、今回は、合成樹脂として絵画などの文化財補修用に広く用いられているパラロイド B72（The Dow Chemical Co.）を用い（青木, 2011）、これを 10%（重量パーセント）となるようにトルエンに溶解させた溶液を合成樹脂液として適量、顔料層の上に塗布した。

2.2. 合成樹脂層の除去実験

今回は、開発膠の作用機序を推定するために、そのモデルとして、ゼラチンを用いた。モデル補修液として、ゼラチン（PS-21、新田ゼラチン（株））を 1%（重量パーセント）となるように調製した水溶液を用いた。調製したゼラチン水溶液を、開発膠を用いた絵画修復の際に行われている条件と、ほぼ同等な条件で、3.1.で調製した試験片(b)に処理を行い、その表面の変化を、目視及び顕微鏡により、合成樹脂層の除去状況や顔料層の変化を観察した。

合成樹脂層の除去試験は、以下の手順に従って実施した。

- (1) ゼラチン水溶液を 80℃～90℃に加熱する。
- (2) 合成樹脂層を除去したい場所に和紙をあて、そこに(1)で加熱したゼラチン水溶液を染み込ませた筆により和紙に染み込ませながら、軽く押さえることにより、和紙に合成樹脂層を写し取るようにして、合成樹脂層の除去を試みた。必要に応じて、加熱したゼラチン水溶液を試験片(b)に直接、塗布した後、和紙を用いて過剰なゼラチン水溶液を除去する方法も試みた。
- (3) (2)の操作を複数回繰り返し、合成樹脂層の除去状況などをその都度、観察した。

3. 結果と考察

3.1. モデル系による合成樹脂除去実験結果

開発膠のモデルとして、ゼラチンを用いた実験の結果について以下に報告する。写真 1 に除去実験前の試験片(b)の拡大写真を示す。写真 1 から明らかなように、パラロイド B72 の合成樹脂層が、顔料層の上に塗布されていることが分かる。

このような状態の試験片(b)に対して、ゼラチン水溶液による処理を 10 回行った結果を写真 2、20 回行った結果を写真 3 にそれぞれ示す。やや鮮明さに欠けるものの、20 回処理したもののほうが、パラロイド B72 層が除去されていることが分かる。写真 4 に、ゼラチン水溶液による処理を 20 回実施した試験片(b)表面の顕微鏡写真を示す。パラロイド B72 が除去されている様子が分かるほか、パラロイド B72 が収縮した形で試験片上に残留している様子が観察された。また、下地の顔料層も、一部除去され、下地の檜板の木目も観察できる。これは、顔料層

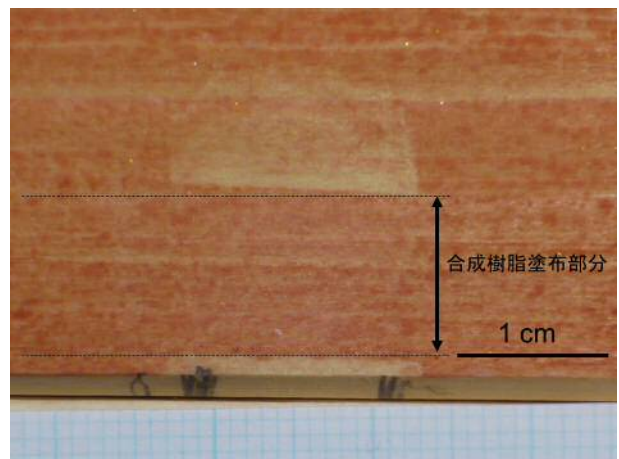


写真 1 試験片(b)の表面状態

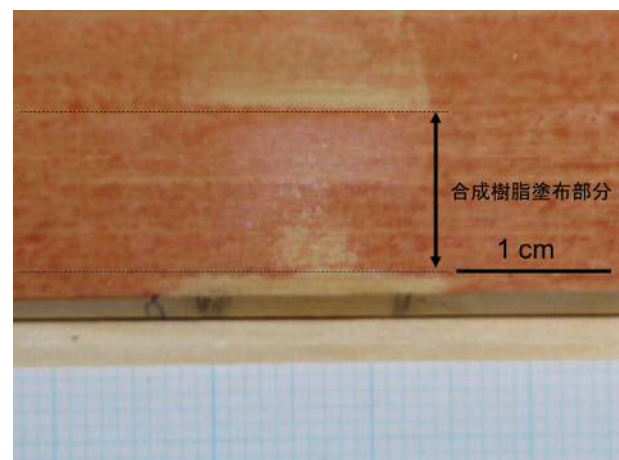


写真 2 ゼラチン水溶液による処理後 (10 回) の試験片(b)表面状態

塗布後、あまり時間が経過していないため、十分に顔料層が基底材に接着、固定化されていなかったためと考えられる（図1に区分けを表示）。

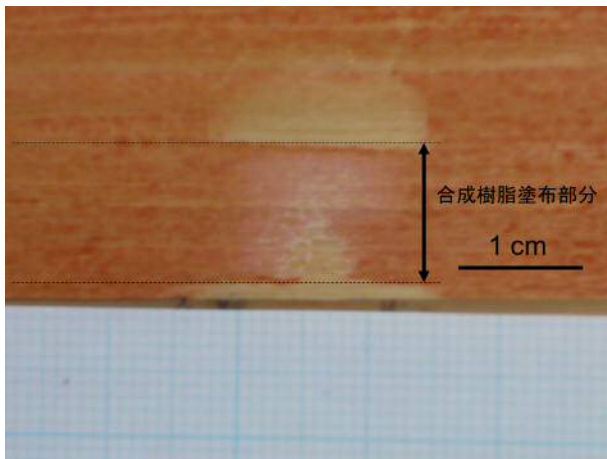


写真3 ゼラチン水溶液による処理後（20回）の試験片 (b)表面状態

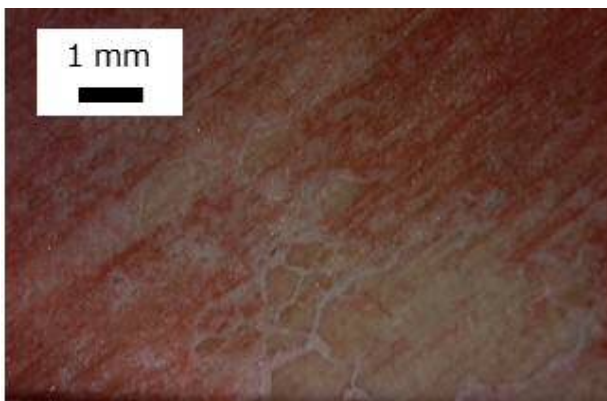


写真4 ゼラチン水溶液による処理後（20回）の試験片 (b)表面の顕微鏡による観察結果

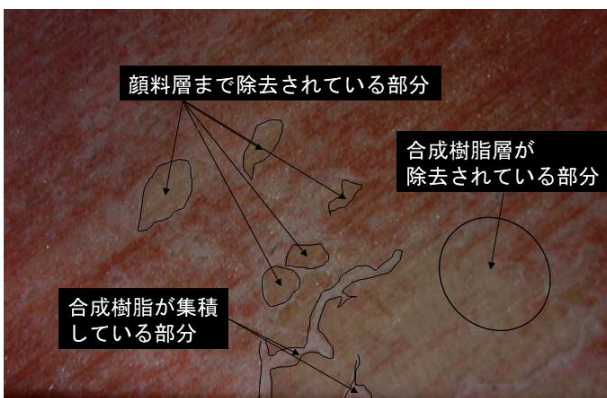


図1 写真4を、その表面状態によって区分けした図

3.2. 開発膠における合成樹脂層の除去機構の推察

ここまでの実験結果などを参考に、ゼラチン水溶液による合成樹脂層の除去機構とそこから推察される開発膠の合成樹脂層除去と絵画補修機能について考察する。

今回、実験に使用したパラロイド B72は、ポリアクリル酸エステル系高分子化合物であり、そのガラス転移温度は、40℃である（Vincotte et al., 2019）。今回用いたゼラチン水溶液の温度が80℃～90℃であることから、試験片上の合成樹脂層の軟化は、十分に起こっているものと推察される。この軟化した合成樹脂層にゼラチンが入り込み、擬似的に界面活性剤として機能し、部分的に可溶化されたパラロイド B72が和紙に吸い取られ、除去されたものと推察された。なお、ゼラチンが界面活性剤を有しており、その性質が銀塩写真技術に应用されていることは、報告されている（戸田, 1989）。

なお、図1に示したように顔料層も一部除去されているのは、顔料層の膠も、この処理により溶解、除去してしまったためと考えられる。

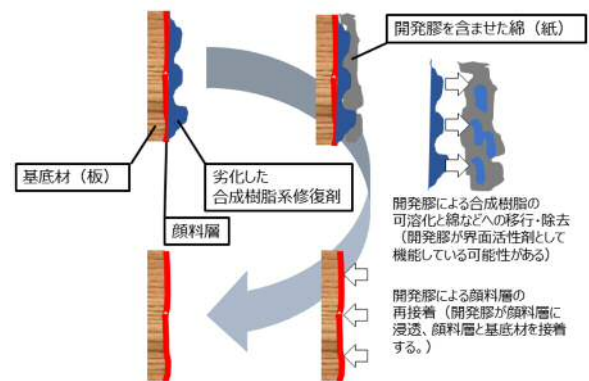


図2 開発膠による劣化した合成樹脂層の除去機構（推定）

一方、開発膠においては、その製法から、その主成分は、牛膠由来のコラーゲンであり、ゼラチンを用いた本実験と同様なことが起きているものと推察される。その様子を模式的に図2に示す。

図2の概要を以下に説明する。

1) 基底材（ここでは板）上に絵画が描かれており、顔料層が板に接している。その上に合成樹脂による補修が行われたものの、合成樹脂層が劣化あるいは、白化することにより、元の絵画がほとんど見えていない状態となっている。

2) そこに、80℃～90℃に加熱した開発膠水溶液を含浸させた和紙あるいは綿などを、合成樹脂層を覆うようにして、和紙あるいは綿に合成樹脂の移行を促すようにする。

3) 合成樹脂層の和紙や綿への移行を行いつつ、顔料層を圧迫することで、顔料層の剥落を抑制するとともに、開発膠の一部が顔料層に含浸することで、顔料層の基底材への接着力を回復させる。

このような機構で、開発膠では、劣化した合成樹脂層の除去と顔料層の補修が行われているものと推察される。特に開発膠水溶液の加温は、絵画補修に多用されたポリビニルアルコール（85℃）やアクリル系樹脂（38℃～105℃、構造や組成により異なる）のガラス転移温度を考えると（高分子学会, 2006）、合成樹脂層の軟化と除去に大きな役割を果たしているものと推察される。

なお、実際に劣化した合成樹脂層の除去については、本実験では実施していないことから、その除去機構については、不明な点が残っている。また、開発膠の調製方法を考慮すると、魚の内臓由来の化合物の関与のみならず、調製時に多くの微生物が関与していると推定されることから、これらの微生物由来の代謝生成物の合成樹脂層の除去や絵画修復への寄与も考えられる。この点については、さらに検討が必要と考えている。

4. 総括

絵画補修に用いられた後、劣化や白化した合成樹脂層を除去しつつ、絵画を修復可能な開発膠（馬場良治氏開発）の作用機序を推察するために、ゼラチン水溶液による合成樹脂層除去の可能性について実験を実施した。得られた結果などから、開発膠の作用機序は、ゼラチン水溶液のそれと類似した部分もあると考えられるものの、他の要素の寄与（魚の内臓由来の化合物の関与、開発膠調製時の微生物代謝生成物の関与など）も、考えられる。今後、劣化した合成樹脂層を持つ試験片などを作製し、さらに検討する必要があると考えられる。

【引用・参考文献】

日本語文献

青木芳昭, 2011, 「絵画素材の科学」, 『よくわかる今の絵画材料』生活の友社, pp. 96.

高分子学会, 2006, 『基礎高分子科学』, 東京化学同人, pp. 232.

地方独立行政法人 大阪市立工業試験所, 独立行政法人 国立文化財機構, 2016, 特許 5891478 号

戸田雄三, 1989, 『日本写真学会誌』, vol.52, no.4, pp. 323-328.

馬場良治, 2013, 特許 5427590 号

早川典子, 2018, 『オレオサイエンス』, vol.18, no.10, pp. 483-489.

樋口清治, 2003, 『国立民族博物館調査報告』, vol.36, pp. 55-91, URL <http://doi.org/10.15021/00001955>

英語文献

Vinçotte, A, Beauvoit, E., Boyard, N., and Guilminot, E., 2019, “Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation”, *Heritage Science*, vol. 7, Article number: 42
<https://doi.org/10.1186/s40494-019-0283-9>

この研究は、山口学研究プロジェクトのサポートがあり進展した。この場をかりて御礼申し上げます。