

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：87106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26750103

研究課題名(和文)酸化促進剤の添加による文化財建造物用油性塗料の塗膜形成研究

研究課題名(英文) Study of forming a coating film of oil paint adding of the pro-oxidant for cultural heritage building

研究代表者

赤田 昌倫 (Akada, Masanori)

独立行政法人国立文化財機構九州国立博物館・学芸部博物館科学課・アソシエイトフェロー

研究者番号：90573501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：中世の文化財建造物の塗装には酸化促進剤が入った油性塗料が使用されている。文化財の修理のためには油性塗料の特徴を知る必要がある。そこで、酸化促進剤の量を変化させて試料を作製した結果、表層と内部で重合乾燥が異なることが分かった。具体的には、表層は添加量が少なくても重合乾燥するが、添加量が0%～1%では塗膜の内部は重合乾燥が進行しないこと、添加量が10%、15%の試料では内部の重合乾燥も早く進むが、塗膜の収縮が顕著になり表層に波模様が発生することが分かった。この結果は実際の油性塗料による施工時に参考になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The painting of the Middle Ages of cultural heritage buildings are used oil paint that is contain the accelerated oxidation agents. For repair of cultural property, it is necessary to know the characteristics of the oil paint. I made experimental sample that is changing the amount of oxidation promoting agent, it was found that the polymerization dried surface layer and the inside is different. If the amount added is 0% to 1%, the surface layer is polymerized drying, the inside of the coating film was found that polymerization drying does not proceed. The addition amount of 10% and 15%, polymerization drying has progressed the inside. However wave pattern was generated in the surface layer shrinkage of the paint film. The results of this study will be helpful when the construction actually due to oil paint.

研究分野：文化財科学

キーワード：塗装 文化財建造物 赤外分光分析

1. 研究開始当初の背景

国内の文化財建造物は法隆寺に代表されるように非常に長い間その形を保っており、世界に誇るべきものであると言える。これは古くから定期的な修理修復が行われたことによるものであり、このような考え方や技術はこれからも踏襲されるべきものである。しかしながら、長年月の間に廃れてしまった技法を復刻し再現することは難しく、技法の名称のみが文献記録でのみ伝えられることもある。近年、このような事例に対して様々な研究者が正しく再現できるよう複数の文献記録と再現実験をもって復刻を試みている。

本研究では再現実験として文化財建造物に用いられた油性塗料に関する調査を行っており、これまでに複数の研究成果を発表してきた。油性塗料は中世から近世において文化財建造物に施工されたことがわかっているが、塗装材料は漆や膠が主であり、油性塗料の使用例は少ないと考えられてきた。しかしながら近年の研究から油性塗料は国内各地の文化財建造物で確認されており(例: 談山神社, 比叡山延暦寺, 東大寺など)、油性塗料は漆と同様に外装塗装の材料として普及していたと言える。

このように油性塗料の確認例が増えると同時に油性塗料による修理も着目されるようになった。修理を行うためには塗料の性質や特徴を検証し、当時と同じ手法を選択する必要がある。

しかしながら油性塗料は複数の用途で使用されるため、油に対する松脂の添加量や酸化促進剤の添加など複数の製作方法がある。同じ油性塗料でも添加材料の違いによって異なる塗膜の特性や劣化の違いがあると考えられた。そこで本研究では文献資料などから複数の油性塗料の製作を行い、塗膜の特性理解と強制劣化試験から塗料の性質について検証を行った。

2. 研究の目的

本研究では、複数の手板試料を作製し文化財建造物に適合する油性塗料の性質理解を行うことを目的としている。今回の研究では特に油性塗料に添加する酸化促進剤の量を変化させ重合乾燥の速さや塗膜の形成について検証を行うことを目的としている。

また強制劣化試験も同時に行い膜厚や色調などの諸変化や成分変化についても検証し、劣化に対する塗膜の特性理解を行った。

3. 研究の方法

本研究では文化財建造物に使用される油性塗料の特性を理解するため、油と松脂の比率、酸化促進剤の量を調整した試験片を作製した。

試験片の材料調整: 試験片作製にあたり、油については文化財建造物の塗装に用いられている塗装用荏胡麻油を使用した。油は温度が 180 になるように調整し、6 時間 150rpm/min で攪拌し乾性油とした。松脂は油と同時に加熱し溶解させた。油の加熱終了直後に添加し攪拌を行った。

重合乾燥方法: 前述の試験片について、25 RH65%の環境下のインキュベーター内にキセノンランプと温湿度計を設置した。ランプから試験片までの距離が 70cm の場所に 3 点設置した。温度はインキュベーターで、湿度は飽和塩溶液を使用し調整した。

実験期間: 前述のキセノンランプ下で約 9 ヶ月の重合乾燥～劣化実験を行った。重合乾燥の終了と劣化の開始時期を分けることが難しいため、約半年後の塗膜の状態調査と 9 か月後の塗膜の状態調査を行い、各試料の諸変化を検証した。

油と松脂の比率

貝原益軒の大和本草にある油性塗料の記述を参考に、油と松脂の比率を 1:9、2:8、3:7、

5:5、7:3、8:2、9:1 に調整した試料を作製し、塗装に適した粘度の塗料が得られるかどうか検証を行った。

酸化促進剤の添加量

油と松脂の比率を 8:2 に固定した試料について酸化促進剤の添加量を油脂の重量比で 0% ~ 15% に調整した試験片作製と重合乾燥試験を行い、酸化促進剤の効果を確認した。

重合乾燥の各調査手法としては、目視による塗膜の表面の固化と収縮変形 ウェットテージによる塗膜のひっかき FT-IR による塗膜の成分変化を行い、重合乾燥がどこまで進行したか検証を行った。

4. 研究成果

油と松脂の比率

大和本草には油性塗料の材料と製作に関する記載があり、“松脂一升 胡麻の油三合 是は綱にぬるに宜し”、“松脂一升 胡麻の油二合 是は木にぬるに宜し”、“松脂一升 胡麻の油一合 是は鉄にぬるに宜し”と書かれている。そこで、油と松脂の比率を 1:9 ~ 9:1 に調整した試料を作製した。その結果、油と松脂の比率が 6:4 を超えると、常温化では粘性が高まり大面積への塗装には適さないことがわかった。特に油と松脂の比率が 5:5 以上になると、常温下で松脂だけが固化し塗装が困難であることが分かった。

油脂の添加量による成分の質変化

図 1 に製作した手板試料の写真を示す。酸化促進剤の添加量が 0% の試料については塗膜形成が極めて遅く、約 1 週間後に表層周辺部はゲル状で固化しはじめたが、内部は半年経過しても粘性の高い液体のまま固化しなかった。表層の膜厚測定については表層部がゲル化しているため、測定できなかった。図 2 に油脂のみの重合乾燥による IR スペク

トルの変化を示す。これは酸化促進剤がない状態での油脂の塗膜形成過程の諸変化を表したものである。IR スペクトルを見ると、OH 基の増大とアルキル基の減少、エステルの増大などを確認することができた。このデータと参考にし、酸化促進剤を添加した時の生成物の違いについて検証を行った。

さらに約 3 ヶ月間キセノンランプによる重合乾燥 ~ 劣化試験を行った結果、表面はやや暗褐色に変わり、表面は固化したが、固化膜は非常に緩く内部は粘性の高い液体が残存していた。

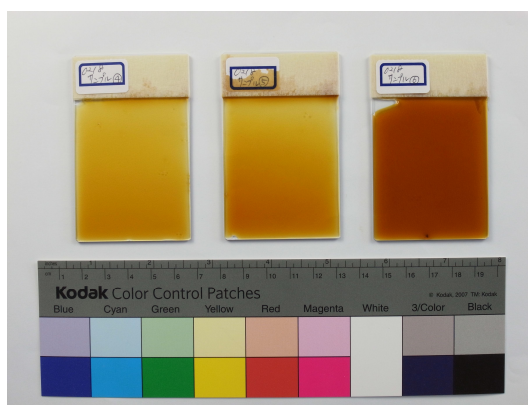


図 1 手板試料の画像(左:酸化促進剤 0% 中央:0.1% 右 1%)

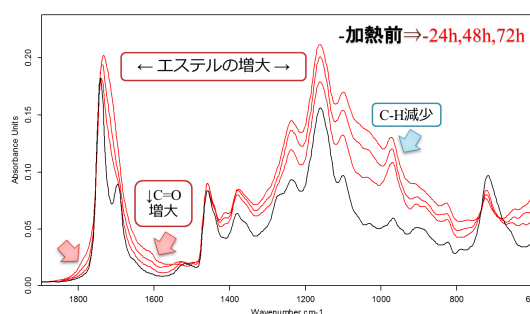


図 2 酸化促進剤 0% の重合乾燥による IR スペクトルの変化

添加量 0.1% の試料については、添加量 0% と同じく約 1 週間後に表層のみゲル状に固化し、内部は半年経過後も固化しなかった。表層の固化膜の膜厚は測定できなかった。また、

IR スペクトルも 0%のものと大きな変化は見られなかった。さらに約 3 ヶ月間キセノンランプによる重合乾燥～劣化試験を行った結果、0%添加試料と同じく表面はやや暗褐色に変わり、表面は固化したが、固化膜は非常に緩く内部は粘性の高い液体が残存していた。これらのことから酸化促進剤添加量が 0.1%の時の大きな効果は認められなかった。

添加量 1%の試料については、約 1 週間後に表層の固化、半年経過後に塗膜が薄い部位については固化が見られた。1 週間後に表層にできた固化膜の厚さを調査した結果、最大で 3 μm であった。ただし、内部については完全には固化せず、被膜が崩れると粘性の高い液体が確認された。IR スペクトルも大きな変化は見られなかった。9 か月後の実験終了後の試料については、表面はやや暗褐色に変わり、表面は固化し内部も緩いものの液体は発生せず重合乾燥していると考えられる。

添加量 5%の試料については、約 3 週間後に表層の固化、半年経過後にはほぼ塗膜全体の固化が見られた。1 週間後に表層にできた固化膜の厚さを調査した結果、最大で 4 μm であった。ただし、一部については固化せず高い粘性の液体が残存していた。また試料表層の中央部に塗膜の収縮がわずかに発生し、塗膜の表面形状が波状になっていることを確認した。図 3 に酸化促進剤添加量 0% (乾性油)と添加量 5%の試料の IR スペクトルを示す。どちらも加熱攪拌後手板作製直後のものである。IR スペクトルを見ると、酸化促進剤の添加量が 5%のスペクトルでは 1525 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} に Metal carboxylate のピークが生成されており、酸化促進剤である一酸化鉛と油脂において中和反応が発生し、

塗料の重合乾燥が進行していることが分かった。酸化促進剤の添加量が 10%、15%の試料についても同様のピークを確認することができ、一酸化鉛と油脂の重合乾燥の進行を確認した。

添加量が 5%、10%、15%の試料 9 か月後の実験終了後の試料については、表面は暗褐色に変わり、表層内部ともに固化していた。油脂の重合乾燥が十分に進行したと考えられた。

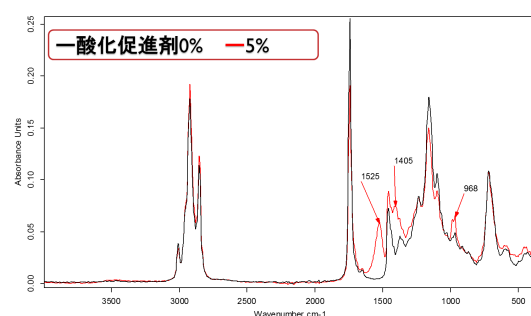


図 3 酸化促進剤添加量 0%(乾性油)と添加量 5%の IR スペクトル

添加量 10%の試料については、支持体への塗装直後に表層の被膜形成が確認でき、約 3 日後には表層の固化が見られた。1 週間後に表層にできた固化膜の厚さを調査した結果、最大で 7 μm であった。また約 1 か月経過後には塗膜全体の固化が見られた。非常に塗膜の形成が早い、表層は塗膜内部の固化とともに塗膜の収縮が見られ、大きな波模様となった。

添加量 15%の試料については、添加量 10%と同様に支持体への塗装直後に表層の被膜形成が確認でき、約 3 日後には表層の固化が見られた。1 週間後に表層にできた固化膜の厚さを調査した結果、最大で 8 μm であった。また約 2 週間経過後には塗膜全体の固化が見られた。添加量が 15%の時も塗膜の形成が早

く、表層の収縮と波模様の発生が見られた。
ただし、添加量 10%の試料との表面の形状の
違いは見られなかった。

以上の実験結果から、酸化促進剤の添加量
による塗膜の形成は表層と内部で異なるこ
とが分かった。具体的には、表層は添加量
が少ない場合でも重合乾燥が進行し固化す
るが、固化する速さは酸化促進剤に依存す
ること 塗膜内部の重合乾燥については酸化
促進剤の添加量の差が顕著に表れ、添加量が
0%~1%では約半年経過後も重合乾燥してい
ない油脂が多く残存していること 酸化促
進剤の添加量が 10%、15%の試料では内部
の重合乾燥も早く進むが、塗膜の収縮が顕著
になり、表層に波模様が発生することが分か
った。この結果は実際の油性塗料による施工
時に参考になると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に
は下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

赤田昌倫, 佐藤昌憲, 吉田恭純, 高妻洋成
『文化財建造物における塗装材料の解析』
SPring-8 利用研究成果集、査読有り

〔学会発表〕(計 2 件)

金旻貞, 高妻洋成, 赤田昌倫
『 non-destruction analysis to
Structural Survey of a Historical
Painting』 2015 東アジア文化遺産保
存国際シンポジウム、2015年8月26-29
日、奈良春日野国際フォーラム薨~I・
RA・KA~ (奈良県奈良市)

金旻貞 赤田昌倫 高妻洋成 鈴木智大
馬場宏道 『薬師寺東塔に使用された彩
色材料の分析』 日本文化財科学会第 31
回大会

2014 年 7 月 5・6 日、奈良教育大学 (奈
良県奈良市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤田 昌倫 (AKADA MASANORI)
九州国立博物館・学芸部博物館科学課・ア
ソシエイトフェロー
研究者番号：90573501

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：