

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：82620

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2014

課題番号：22300312

研究課題名(和文)文化財修復材料の劣化と文化財に及ぼす影響に関する基礎的研究

研究課題名(英文)Basic research on the deterioration of Restoration materials and its effect on cultural property

研究代表者

早川 典子(Hayakawa, Noriko)

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存修復科学センター・主任研究員

研究者番号：20311160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：過去の文化財修復で使用された修復材料が、作品の上で劣化することにより次の修理時に除去が困難になるという事例は数多く、特に近年は合成樹脂によってなされた修復作品の再修復が課題となっている。中でもポリビニルアルコールは、一時期絵画や彩色の剥落止めとして多用されたが、現在は除去が検討されるケースが多い。施工時には水溶性であったポリビニルアルコールが劣化により不溶化することや、本来の粘性の高さなどにより、作品を傷めずポリビニルアルコールを除去することが困難となっている。本研究では、ポリビニルアルコールの劣化機構の科学的解明と、酵素による除去方法の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Several synthetic restoration materials used in past restoration treatments were difficult to remove from the restored objects in these days. Polyvinyl alcohol (PVA) is one such restoration material used as a consolidant in the 1950's to the 1970's; it is water soluble and transparent, and has strong adhesiveness. Removing PVA from paintings or polychromy is difficult because it tends to become water insoluble and opaque, and can cause detachment of the pigments because of its strong stickness.

In this research, the mechanism of deterioration of PVA was clarified using accelerated UV testing, SEM, NMR, and GPC analyses. Further, it was demonstrated that PVA applied to objects could be removed using a PVA degradation enzyme.

研究分野：保存科学

キーワード：文化財修復材料 劣化 合成樹脂 酵素 ポリビニルアルコール

1. 研究開始当初の背景

(1) 合成樹脂の利用

文化財の修復を行う上で、適確な材料の選択は慎重に検討を要する。合成樹脂が登場するまで、いわゆる「伝統的」な材料といわれる天然材料が使われてきたが、昭和18年の奈良霊山寺三重塔内陣壁画の修復を端緒に、伝統的材料にはない浸透性の良さや接着力の強さ、施工のしやすさが長所と受け取られ、合成樹脂が絵画の剥落止めや考古遺物の処理・建造物の人工木材など広範に文化財修復に使用されはじめた。これらの処置例の修復後の変化については、現在まで良好な状態を保っているもの、合成樹脂を使用したためにかえって劣化が進んだように見えるものなど、様々な事例が確認されている。

(2) 修復材料の劣化に関する先行研究

合成樹脂の経年変化については、伊藤らにより考古遺物に用いられた合成樹脂の経年調査が行われている。出土遺物に合成樹脂で処置した場合の経年調査を全国的に行い、保存処理方法や保存後の状態について包括的な調査を行っている。また、園田らは「合成素材と博物館資料」の共同研究で、博物館で資料として扱われる合成樹脂一般に関して様々な角度から記録と分析を行っている。さらに、合成樹脂の劣化については、古くは櫻井らによる報告があり、文化財修復に使用され始めたとほぼ同時にその問題点が指摘されている。一方、合成樹脂だけでなく天然材料による修復でも、絵画表面の白濁・工芸品の損傷など、好ましくない現象は生じている。これらの現象の最大の原因は、修復材料の物性に対する理解が浅かったことにあると考えられ、必ずしも材料そのもののみが悪影響を及ぼしたのではなく、材料の調製や使用方法にも問題があった可能性が考えられる。

本研究では、過去の修理材料によって引き起こされたと考えられる損傷事例を調査し、科学分析を行いつつ検証していくことで、修復材料の適切な選択・使用方法のための指針となる情報を示すことを目的とした。

2. 研究の目的

合成樹脂が使用されるようになるまで、文化財の修復は絵画・工芸品・建造物などすべてにわたり天然物由来の材料を用いて行われていた。戦後、天然材料に加えて様々な合成樹脂が文化財修復に使用され始めたが、合成樹脂による文化財修復の歴史はまだ数十年に過ぎず、使われた材料がその後の保存の過程でどのように変化していくかについては、十分に明らかにされていない部分が多い。従来使用されてきた天然材料については、その後の変化が経験的にある程度予測が可能であり、その点が修復現場での信頼感を培っている一方、天然材料はその物性が均一でないこともあり、思わぬ事故が生じる場合もある。合成樹脂は均一な物性を提供できる利点があるながらも、使用後の変化がまだまだ未解明であるという問題点を持っている。本研究では、文化財修復に使用された材料が、その保存環境によってどのような変化を示すか、またその材料の使用によって作品にどのような影響が及ぼすかについて明らかにし、よりよい修復材料の選択のための客観的指標を提示することを目的に研究を行った。

具体的には、強制劣化試料を用いた合成樹脂の劣化状態の化学分析と、経年試料を用いた過去の修理材料の除去方法の開発との二点を中心に研究を進めた。

3. 研究の方法

研究対象とする材料はポリビニルアルコール(PVA)とアクリル樹脂とした。両者は第二次大戦後あたりから絵画の剥落止めとして使用され始め、昭和30～50年代には盛んに使用さ

れていた合成樹脂であるが、現在、これらが使用された作品において、劣化した状況が指摘されることが多い。劣化は特にPVAにおいて顕著に確認され、白濁や再剥離などが生じている。劣化したPVAは水に不溶化するため、除去方法はないとされていた。また、白濁する科学的な機構についても不明であった。

本研究では、PVAについて、その白化機構の解明と、除去方法について重点的に研究を行った。

白化の再現のためには、PVAの薄膜を作成し、オゾンランプによる照射と加湿とを併用することで試験を行った。

除去方法については、PVAのみを分解する酵素の利用を検討した。

4. 研究成果

(1) PVAの劣化の再現

紫外線による強制劣化をおこなった。厚さ20-30 μmのPVAフィルムに185nmの紫外線を照射した。この波長での照射後に試料を高湿度下に置くことでPVAの白化が再現されることが確認された。さらに、このPVAの表面をデジタルマイクロスコープやSEMにより観察することで、白化現象が表面のマイクロ構造の変化により乱反射が上昇して発生していることがつきとめられた。

また、アクリル樹脂の存在下では白化現象が促進されることも確認された。

(2) 酵素を利用したPVAの除去

大阪市立工業研究所が所有するPVA分解酵素を使用して絵画上のPVAの除去可能性について検討した。上記の方法で劣化させた様々なけん化度のPVA試料に酵素を作用させ、GPCを用いて分子量が減少することを確認した。(図1にその一例を示す)。また、粘度の低下も確認された。これらの結果から、酵素を用いることでPVAの除去が可能と思われたため、実際に即し、彩色した紙本の日本画にPVAを塗布後に強制劣化させたサンプルを作成し、酵素による除去を試みた。その結果、従来はほ

とんど除去できなかったPVA表面が容易にやわらかい塗膜になり、筆により除去が可能となることが確認された。

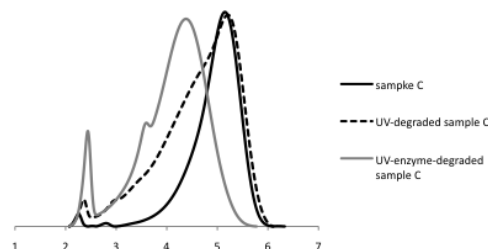


図1 PVA試料(けん化度 86-90 mol%)の強制劣化および酵素適用による分子量変化

(3) 酵素の適用方法の検討

彩色文化財への酵素の適用を検討するために、酵素に顔料を浸漬し、その変化を観察したが、変色は確認されなかった。(使用した顔料は群青、白群、緑青、白緑、辰砂、鉛丹、岱赭、弁柄、黄土、胡粉、鉛白、松煙、緑土、白土)また、文化財修復に用いられる接着剤(膠、フノリ、デンプン糊)について酵素による影響をGPCを用いて確認したところ、酵素の存在による分子量の低下は確認されなかった。

(4) 経年劣化資料への適用

近代の資料にPVAで貼付されたラベルの除去処理作業に、このPVA分解酵素を適用したところ、水のみでの除去作業より作品への負担のない形での除去を行うことが可能であるこ



水のみでは除去の難しいラベル接着部分

酵素液塗布

ラベル除去

とが確認された。

これらの成果をもとに特許の申請を行った。

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3件)

- 1) Y. Okada, W. Kawanobe, N. Hayakawa, S. Tsubokura, R. Chujo, H. Fujimatsu, T. Takizawa, and T. Hirai; Whitening of polyvinyl alcohol used as restoration material for Shohekiga, Polymer Journal 43, 74-77, 2010 (査読有り)
- 2) Y. Okada, W. Kawanobe, N. Hayakawa, S. Tsubokura, R. Chujo, H. Fujimatsu, T. Takizawa, T. Hirai; A Mechanism for Ultraviolet Light Irradiation - induced Whitening of Poly(vinyl alcohol) Film, マテリアルライフ学会誌 24, 27-33, 2012 (査読有り)
- 3) 早川典子、酒井清文、貴田啓子、坪倉早智子、大河原典子、岡田祐輔、藤松仁、川野邊渉: "文化財修復に用いられたポリビニルアルコール除去における酵素利用の検討" 文化財保存修復学会誌 56. 27-36 (2013) (査読有り)

[学会発表](計8件)

- 1) 岡田祐輔、川野邊渉、早川典子、坪倉早智子、中條利一郎、藤松仁、滝沢辰洋、平井利博: "紫外線照射によるポリビニルアルコール薄膜の白化" 高分子学会. (20100526). パシフィコ横浜
- 2) 岡田祐輔、川野邊渉、早川典子、坪倉早智子、中條利一郎、藤松仁、平井利博: "彦購剥落止めとして利用されたポリビニルアルコールの白化原因とその再現" 文化財保存修復学会. (20100613). 長良川国際絵議場
- 3) 早川典子、酒井清文、岡田祐輔、藤松仁、坪倉早智子、川野邊渉: "絵画修復に用いられたポリビニルアルコールの除去における酵素の利用可能性について" 文化財保存修復学会第33回大会. (20110604). 奈良県新公会堂
- 4) 岡田祐輔、川野邊渉、早川典子、坪倉早智子、中條利一郎、藤松仁、平井利博: "紫外線照射したPVAフィルムの白化とそのメカニズム" マテリアルライフ学会第22回研究発表会. (20110707). 北陸先端科学技術大学院大学東京サテライト
- 5) 岡田祐輔、川野邊渉、早川典子、坪倉早智子、中條利一郎、藤松仁、平井利博: "顔料剥落止めとして使用されたポリビニルアルコールの白化に対する顔料や他の樹脂の影響について" 文化財保存修復学会第33回大会. (20110604). 奈良県新公会堂
- 6) 森祐樹、本多貴之、早川典子: "ポリビニルアルコールの光酸化劣化機構の解明" 第61回高分子討論会. (20120919-20120921). 名古屋大学

- 7) 岡田祐輔、川野邊渉、早川典子、中條利一郎、藤松仁、滝沢辰洋、平井利博: "UV劣化PVAの水膨潤に及ぼす溶質の影響" 日本文化財科学会第29回大会. 京都大学
- 8) 森祐樹、本多貴之、早川典子、岡田祐輔: "文化財修復に用いられた合成樹脂の酸化劣化機構の解明" 日本文化財科学会第30回大会. (20130706-20130707). 弘前大学

[産業財産権]
出願状況(計1件)

名称: 文化財からポリビニルアルコールを除去する方法
発明者: 酒井清文、山中勇人、川野邊渉、早川典子
権利者: (地独)大阪市立工業研究所、(独)国立文化財機構
種類: 特許
番号: 特願 2011-264442
出願年月日: 20111202
国内外の別: 国内
審査請求中

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川典子 (HAYAKAWA, Noriko)
独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存修復科学センター・主任研究員
研究者番号: 20311160

(2) 研究分担者

川野邊渉 (KAWANOBE, Wataru)
独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・文化遺産国際センター・センター長
研究者番号: 00169749

(2) 研究分担者

本多貴之 (HONDA Takayuki)
独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存修復科学センター・客員研究員
研究者番号: 40409462

(3) 連携分担者

藤松仁 (FUJIMATSU, Hitosi)
信州大学・繊維学部・教授
研究者番号: 80021179