

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：84601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26282072

研究課題名(和文) 出土青銅製文化財の保存処理に使用されたアクリル樹脂の劣化について

研究課題名(英文) Deterioration of Acrylic Resin used to Conservation of Excavated Bronze Cultural Properties

研究代表者

植田 直見 (Ueda, Naomi)

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：10193806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：荒神谷遺跡出土青銅製品の保存処理に使用したアクリル樹脂について、分子構造の変化を赤外分光分析、熱分解-ガスクロマト/質量分析、ゲル浸透クロマトグラフィー、核磁気共鳴、熱分析を行った。その結果、未使用の樹脂と比較すると分子構造の変化が認められた。これらの変化が機能を低下させる劣化であるかを確認したが、含浸用樹脂以外に保存処理時に使用した接着剤などの混入が見られ、現時点では機能性の評価までは至らなかった。また、未使用の樹脂を加熱や水分添加により強制的に劣化させた結果、高湿度下、加熱により変化が生じていることが分かった。しかし、溶剤の存在下では高温高圧環境でも変化が見られないことも分かった。

研究成果の概要(英文)：Changes in the molecular structure of the acrylic resin for impregnation used for conservation treatment of bronze artifacts excavated from Kojindani site were analyzed by infrared spectroscopy, pyrolysis-gas chromatograph/mass spectrometry, gel permeation chromatography, etc.. As a result, it was changed of the molecular structure compared with the fresh resin. It was confirmed whether these changes were deterioration which degrades the function. As a result, contamination of adhesives and the like used at the time of conservation treatment was observed in addition to the impregnating resin. For that reason, we did not reach the evaluation of functionality at the present time. In addition, as a result of forcibly deteriorating the fresh resin by heating or addition of moisture, it was found that changes were caused by heating under high humidity. However, it was also found that no change was observed in the presence of solvent even in high temperature and high pressure environment.

研究分野：保存科学

キーワード：アクリル樹脂 劣化 出土青銅製品 化学分析

1. 研究開始当初の背景

わが国で出土金属製文化財の本格的な保存処理が始まって40年余りになる。出土金属製文化財は発掘されてそのままの状態で見られると錆が進行し崩壊が進む。防錆および強化のために、科学的な保存処理が行われてきたが、それはアクリル樹脂を資料内部に減圧含浸した後、表面に同じ樹脂を塗布し保護膜を作製することで実施されてきた。

これまでアクリル樹脂は劣化しにくいという認識があり、また比較的條件の整った場所で保管される事も多いため、劣化についての研究はほとんど行われて来なかった。

代表者の所属する研究所では現在、国宝の荒神谷遺跡出土銅剣・銅矛等約400点について2010年より本格的な保存処理として、これらの処理を行っている。この遺物は以前に発掘に伴う緊急修理として1986年から1994年にかけて保存処理を実施したものである。

その際、強化および防錆の目的で遺物内部に含浸されたアクリル樹脂(パラロイドNAD10)は外見上の変化は見られなかった。しかし、念のため化学分析を行ったところ、赤外分光分析(以下ATR-FTIR)や熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析(以下Pyro-GC/MS)で、未使用の樹脂と比べると変化が認められた。これを劣化として捉えると、このまま放置すれば文化財が崩壊することに繋がる。

そのため、早急にこの変化を劣化と捉えるか否かを判断し、今後の保存処理に対応することが必要であると判断した。また、このことは同様にこれまで国内で保存処理した数多くの金属製文化財の含浸樹脂の劣化にも波及する恐れがある。アクリル樹脂が劣化すると、本来の機能が失われ、遺物自体の劣化が進む。そのため、根本的な再処理を行う必要があり、他の保存処理した出土金属製品も同様の分析と劣化の評価を行う必要性が生じると考えた。

2. 研究の目的

本研究では荒神谷遺跡出土銅剣を研究対象資料として以下の点を明らかにすることを目的として研究を行った。

(1) 含浸樹脂の分析による化学変化の形態の把握

できるだけ多くの荒神谷遺跡出土銅剣等を分析する。樹脂の化学変化では、樹脂の主鎖や側鎖の切断、酸化や加水分解、再結合等が生じているものと思われる、分析は化学結合の情報を得られるATR-FTIR、樹脂やその分解生成物を分析できるPyro-GC/MSに加えて、樹脂の分子量分布を知ることのできるゲル浸透クロマトグラフィ(以下、GPC)により行うものとする。以上の分析により化学変化の反応形態を考察する。

(2) 化学変化要因の探索

遺物の保存処理や展示・保管の履歴を調査し、分析結果との相関を考察する。化学変化の促進因子には、内部要因として金属および金属化合物(酸化物、硫化物等)による触媒作用、樹脂に残留する溶剤および水分による分解、外部要因として熱、水分、光、酸素による分解等が考えられる。

(3) 加速試験による分子構造変化を化学的、機能的変化として評価

相関関係を検証し化学変化を促進する因子を絞り込んだうえで、化学変化促進内部要因と外部要因を組合せて、試験体を用いた加速試験を行い、これらをATR-FTIR、Pyro-GC/MS、GPCなどにより分析する。また、それらの化学変化が含浸樹脂としての機能に与える影響を強度試験によって評価する。

(4) 劣化機構の解明

化学変化を劣化として認識する結果となった場合、遺物の保存処理や展示・保管の履歴と加速試験による変化の化学的、機能的評価から、どのような因子が樹脂のどのような化学変化(劣化)を促進するかを考察する。

(5) 簡便な劣化指標の探索

含浸アクリル樹脂の劣化を評価するために、本研究のような複数の化学分析や強度試験を博物館等における定期的な資料調査で行うことはできないため、比較的簡便に行うことができる化学的評価方法の探索を行う。得られた方法で測定値と劣化による化学変化との相関を明らかにできれば、博物館・資料館等での定期的な資料調査の際、樹脂の変化を簡便に評価する。

(6) 保存処理サイクルの確立

比較的簡便な手法により、博物館や資料館に所蔵される出土金属製品含浸樹脂の化学的・機能的変化を調査することによって、個々の保管環境において、適切な寿命予測による合理的、経済的な保存処理サイクルの確立を目的とした。

最終的には出土青銅製品を永く後世に伝えるため、上記の研究から導き出された比較的簡便な評価手法により含浸樹脂の化学的・機能的変化を調査することにより、含浸樹脂の適切な寿命予測を行い、合理的・経済的な保存処理サイクルの確立を目指す。

3. 研究の方法

今回の分析の対象とした樹脂は、国宝島根県荒神谷遺跡出土銅鐔・銅剣約400点を発掘直後の1986年から1994年にかけて緊急修理を行った際に含浸されたアクリル樹脂(パラロイドNAD10)で、2010年からの再修理に当たり、遺物内部からアセトンで溶解させ抽出したものである。これらをATR-FTIRでは銅鐔1点と銅剣214点について銅剣は刃部と茎

部の2箇所からアセトンで溶出させた試料を分析した。また、同様の試料の一部については Pyro-GC/MS、GPC、GPC による分離精製の後 Pyro-GC/MS、さらに核磁気共鳴 (以下 NMR) 分析を順次実施し、それぞれの分子構造を比較、同定した。さらに未使用のアクリル樹脂を加熱や加圧、水分の添加による劣化促進実験を行い、分子構造などの変化を調査した。今回行った分析方法の特徴および条件を以下に記す。

(1) ATR-FTIR

微量で比較的容易に短時間で測定ができる分析方法であるためほぼ全点の分析を実施した。なお、今回は標準となる未使用のアクリル樹脂 (パラロイド NAD10V) と比較することにより、含浸樹脂や劣化促進実験後の樹脂の分子構造がどのように変化しているかを確認した。

ATR-FTIR 用の装置は含浸樹脂については SENSIR TECHNOLOGIES 製 TravelIR を使用した。測定は抽出した試料から抽出溶剤をある程度蒸発させ濃度を上げたものをそのまま測定部に滴下、検出器に DLATGS を用い、分解能 4cm^{-1} で測定した。また劣化促進実験後の樹脂については PerkinElmer 製 SPECTRUM Two を使用し、検出器としては LiTaO_3 を用い、分解能 4cm^{-1} で測定した。

(2) Pyro-GC/MS

アクリル樹脂のような、高分子材料についても比較的容易に分析を行うことが出来る。最初に熱脱着成分である揮発性あるいは低分子の化合物 (主に残存している溶剤など) を分離・分析し、その後高分子化合物 (アクリル樹脂) の熱分解生成物を分析した。今回はアクリル樹脂を構成するモノマー種の同定および化学変化により生じた生成物の分子構造および残存する有機溶剤を同定した。

熱分解装置として Frontier Lab 製 Double-Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D をガスクロマトグラフ/質量分析装置として Varian 製 Saturn2000 型 GC/MS (2011 年、2012 年度修理分を分析) あるいは JEOL Resonance 製 JMS-Q1050GC 型 GC/MS (2014 年、2015 年、2016 年度修理分を分析) を組み合わせたものを使用した。

測定は約 1mg の資料を用い、熱分解ガスクロマトグラフではカラムとして Agilent J&W 製カラム DB-1ms $60\text{m} \times 0.25\text{mm I.D.} \times 0.25\mu\text{m}$ を使用、ヘリウムガス加熱雰囲気下、 350°C 、 550°C の 2 段階の温度で加熱した。最終のマスクロマトグラムは得られた分子イオンを電子衝撃イオン化法 (EI 法) により検出した。

(3) GPC

アクリル樹脂の分子量を測定するための分析装置で、今回は標準となるアクリル樹脂 (NAD10) の分子量分布と含浸樹脂および劣化促進実験後樹脂との分子量分布を比較し、

分子の切断による低分子化や結合による高分子化などの現象が起こっていないかを確認した。

装置は TOSOH 製 HLC-8320GPC を使用した。カラムは TSKgel SuperGMHx1SP ($30\text{cm} \times 2$ 本) を使用し、RI 検出器を用い、溶離液として 5mM リン酸/テトラヒドロフランを使用した。

(4) GPC 分取 Pyro-GC/MS

各種分析で含浸樹脂の NAD10 だけでなく接着剤や保護材として使用された樹脂も混ざっている可能性が高いことが分かったため、GPC により分子量の異なる成分の分離精製を行い、成分ごとの Pyro-GC/MS 分析を行った。GPC による分離精製は Waters 製 Fraction Collector III、Waters 製 Water 2695 を使用した。カラムは TSKgel GMH HR-M ($30\text{cm} \times 2$ 本) を使用し RI 検出器を用い、溶離液としてテトラヒドロフランを使用した。

Pyro-GC/MS は (2) で示した装置 (GC/MS は JEOL Resonance 製を使用) を用い同様の条件で測定を行った。

(5) NMR

アクリル樹脂の NAD10 とアクリル樹脂 (パラロイド B72) が混ざっている可能性があるため、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからエステル基の種類と構成比率を求めることを試みた。具体的にはブチル基 (NAD10) かエチル基 (B72) のいずれであるかがケミカルシフトの位置からわかるため、含浸樹脂の中に B72 が混入しているかどうかを判断でき、さらにその比率を求められる。

装置は JEOL Resonance 製 ECA-600 を使用し、TMS を入れた重クロロホルムに溶解させた試料を測定した。

(6) 熱分析

劣化促進実験を行ったアクリル樹脂の熱に対する挙動を調べるため、熱分析を実施した。研究を進める過程でアクリル樹脂そのものだけでなく含まれる溶剤の影響が大きいことが分かったため、樹脂の含有量と軟化点の測定を行った。

装置は(株)島津製作所製の熱分析装置 (DTG-60) を使用した。試料の微細片をアルミニウムセルに入れ、 200ml/分 の流量の窒素ガスあるいは空気を流しながら軟化点の測定は 10°C/分 で 200°C まで昇温させ、溶剤の含有量については 600°C まで昇温させ、その時の重量変化と熱量変化を測定した。

4. 研究成果

(1) 分析結果と考察

含浸樹脂と劣化促進実験後の樹脂について、各種分析の結果と考察をそれぞれの分析ごとに以下の①~⑥にまとめた。

① ATR-FTIR

未使用の NAD10 のスペクトルと比較した結

果、吸収位置や強度に変化がほとんど見られないもの（資料 A5：1000 cm^{-1} 付近の吸収が高波数側にシフトが確認）、1230 cm^{-1} 付近の吸収強度が増加したものや、吸収位置が高波数側に变化したもの、また 1150 cm^{-1} 付近のピークの強度が減少したもの（資料 A12：ほとんど全てにおいて変化が確認）が見られた。

図 1 に変化のない資料と変化の見られた資料について代表的なスペクトルを示した。これらの変化が劣化による NAD10 そのものの変化であるか、保護剤や補填剤として使用した NAD10 以外の樹脂の混入に由来するものかは ATR-FTIR による分析からだけでは判断できなかった。

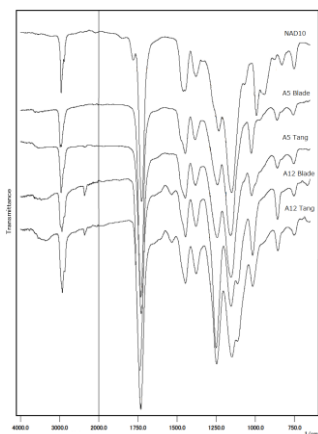


図 1. 含浸樹脂の ATR-FTIR スペクトル

次に劣化促進実験を行った後の樹脂の変化を未使用の樹脂と比較した。条件は 65°C に加温、105°C に加温、高湿度、65°C・高湿度の条件でそれぞれ 6 か月置いた。その結果、高温下、あるいは水分の存在する状態での加温による促進実験後の樹脂については 3200 cm^{-1} 付近の水酸基や 1700 cm^{-1} 付近のカルボニル基、さらに 1450~750 cm^{-1} の指紋領域のスペクトルが変化することがわかったが、含浸樹脂の変化とは異なることも分かった。

②Pyro-GC/MS

分子構造の特徴や変化をさらに詳しく分析するため 350°C と 550°C における 2 段階の分析を行った。その結果、銅剣から抽出した樹脂のほとんどすべてにおいて NAD10 に由来するブチルメタクリレート (BMA) のピーク以外にメチルメタクリレート (MMA)、エチルメタクリレート (EMA) のピークが確認された。また、可塑剤として使用されるフタル酸エステルも多く樹脂で確認された。それ以外にも、アクリル酸エステルやシアノアクリレート系樹脂などアクリル樹脂以外に由来するピーク、溶剤、分解生成物の可能性が考えられるピークも検出された (図 2)。一方、劣化促進実験後の樹脂の分析では ATR-FTIR の結果と同様に高温下、あるいは水分の存在する状態での加温による促進実験後の樹脂については未使用の樹脂と比べ一部ピーク

の消失などの変化が見られた。

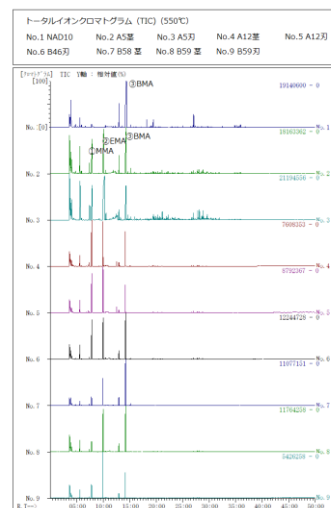
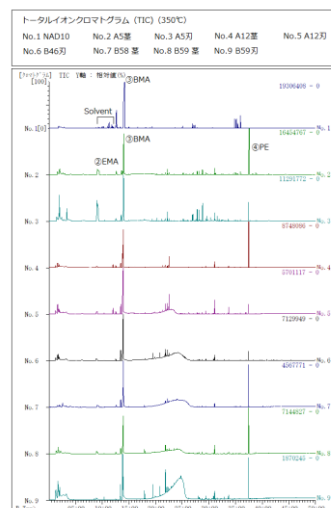


図 2. 含浸樹脂の Pyro-GC/MS における TIC (上：350°C 下 550°C)

③GPC

比較的抽出量の多かった試料について分析を行った。その結果、分子量の変化がほとんど確認されなかった試料も見られたが、その多くは低分子化が進んでいることが分かった (図 3)。ただ、これらのピークも NAD10 のみに由来するものではなく B72 やその他の樹脂が混入している可能性が考えられ、一概に NAD10 の低分子化が進んでいるとは断定できなかった。通常は溶媒のテトラヒドロフランに溶解する NAD10 であるが一部に溶解しないものも確認でき、これらのことから NAD10 以外の樹脂の混入が考えられた。

また、劣化促進実験においてはいずれの条件でも分子量の分布に変化が見られた。しかし、低分子化だけでなく加温による高分子化も見られ複雑な化学反応が生じている可能性が考えられた。

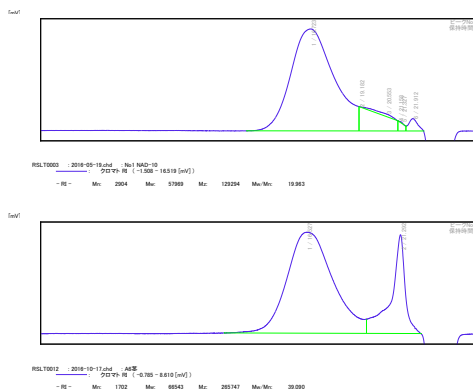


図 3. 含浸樹脂のゲル浸透クロマトグラム
(上：未使用 NAD10 下：A6 茎部)

④GPC 分取 Pyro-GC/MS

銅剣 B3 の GPC による分離後、14 のフラクションに分けそれぞれを Pyro-GC/MS 分析を行った。その結果そのほとんどがブチルメタクリレートであった。一方、銅剣 D17 は NAD10 に由来するブチルメタクリレート以外に B72 に由来するエチルメタクリレート、可塑剤のフタル酸エステルなどが確認された。さらに両者には分子構造が不明な成分が確認され、D17 ではその含有量が比較的多いことがわかった。これらの成分は現時点では同定できなかったが、今後不明な成分については分子構造を決定し、何に由来するのかを検討する必要があると思われる。

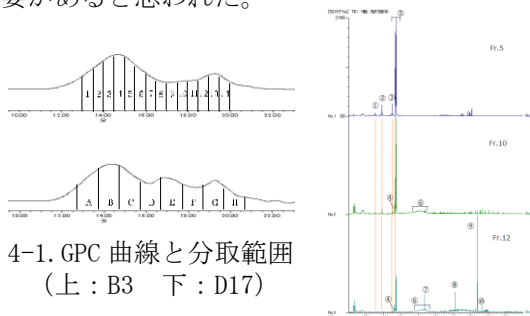


図 4-1. GPC 曲線と分取範囲
(上：B3 下：D17)

表 1. Pyro-GC/MS による成分同定

No.	推察成分名
①	メタクリル酸メチル
②	メタクリル酸エチル
③	アクリル酸ブチル
④	シアノ酢酸エチル
⑤	メタクリル酸イソブチル
⑥	不明 (SO 系成分)
⑦	ケトン系成分
⑧	フタル酸ジブチル
⑨	フタル酸ジイソブチル
⑩	脂肪族炭化水素
⑪	不明 (アルキルベンゼン or/and 含 S 系成分)
⑫	不明 (アルキルベンゼン or/and 含 S 系成分)

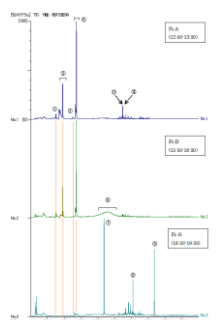


図 4-2. 含浸樹脂の各フラクションの Pyro-GC/MS
(上:B3 下:D17)

⑤NMR

銅剣 6 点について分析を行った。いずれも 4.0ppm 付近のピークからブチルメタクリレート以外にエチルメタクリレートの存在が確認された。さらにピーク比からその割合も求められた。

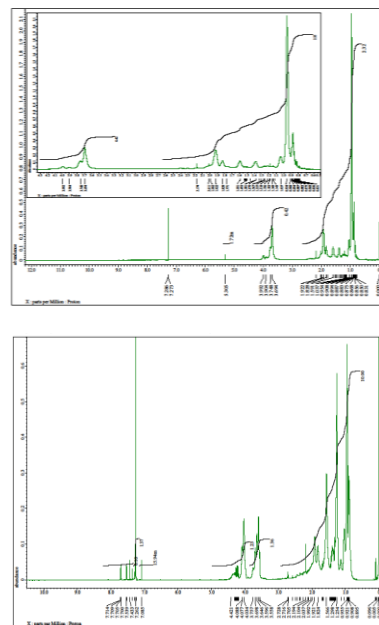


図 5. 含浸樹脂の NMR 分析
(上：NAD10 下：A5 茎部)

⑥熱分析

600℃まで昇温した結果、窒素下では DTA ではいずれも 300℃と 400℃付近に分解による吸熱反応によるピークが確認され (図 6 左上)、空気下では 400℃に燃焼によるピークが確認できた (図 6 右上)。TGA では溶剤を含んだ樹脂では 150℃付近から溶剤が蒸発することによる重量減少が、水分を含んだ樹脂では 100℃付近から水が蒸発することによる重量減少が見られた。これらは窒素中、空気中のいずれでもほぼ同じ挙動を示した (図 6 左下、図 6 右下)。次に DTA から軟化点を調べた結果、溶剤を含む樹脂は有機溶剤が含まれていないものに比べ 15℃前後高温側にシフトすることがわかった。

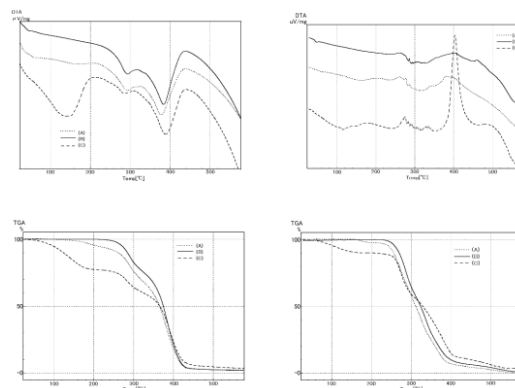


図 6. 劣化促進実験後の樹脂の熱分析

(2) アクリル樹脂の劣化について

今回の研究では、含浸樹脂および劣化促進実験後のアクリル樹脂を前述の①から⑥の分析を実施することで、樹脂の化学変化を追跡した。

その結果、全てではないがかなりの出土品

に使われた含浸樹脂は、未使用の樹脂と比較すると各種分析で、変化が認められることがわかった。しかし、これらの変化が機能を低下させる劣化であるかを検討したが、含浸樹脂以外に保存処理時に使用した接着剤などの混入が見られ、現時点では機能性の評価までは至らなかった。

また、未使用の樹脂を加熱や水分添加により強制的に劣化させた結果、高湿度下、加熱により化学変化が生じていることが分かった。しかし、溶剤の存在下では高温高压環境でも変化が見られないことも分かった。

(3) 今後の課題

今回、銅剣から抽出した樹脂を様々な方法で分析し、含まれている成分の同定や比率を推定した。その結果、含浸樹脂である NAD10 以外に多くの成分が含まれていることがわかった。これらが修理において使用した材料に由来するか、あるいはアクリル樹脂の劣化に由来するかを現時点では特定することができなかった。しかし、分析で判明した NAD10 以外で含まれる成分が、NAD10 由来で変化した成分の検出を阻害している可能性は高いと考えられた。当初の目的である NAD10 の劣化について議論するには不必要な混入物のない状態で検討する必要があり、特に搬入に伴い和紙を表打ちする際のパラロイド B72 などの影響がない状態での含浸樹脂の分析が必要であると考えられた。この点に留意し、NAD10 の劣化を議論する本データの再検討や更なる分析が必要であると考えた。

さらに、これらの結果を銅剣のこれまでの履歴や劣化状態なども含めて検討し、また劣化を促進する要因となる物質や環境などについても議論が必要であると考えた。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計5件)

①植田直見、山田卓司、山口繁生、田中由理、塚本敏夫、川本耕三、出土青銅製文化財の保存処理に使用されたアクリル樹脂の劣化について、東アジア文化遺産保存国際シンポジウム (2015)

②山田卓司、川本耕三、山口繁生、塚本敏夫、田中由里、植田直見、出土青銅製文化財の保存処理に使用されたアクリル樹脂の劣化について(2)、日本文化財科学会第 33 回大会 (2016)

③植田直見、山田卓司、山口繁生、田中由理、塚本敏夫、川本耕三、出土青銅製文化財の保存処理に使用されたアクリル樹脂の劣化について(3)、日本文化財科学会第 34 回大会 (2017)

④植田直見、山田卓司、山口繁生、田中由理、塚本敏夫、川本耕三、出土金属製品の保存処理に使用されたアクリル樹脂の劣化について、東アジア文化遺産保存国際シンポジウム (2017)

⑤山田卓司、川本耕三、山口繁生、塚本敏夫、

田中由里、植田直見、出土青銅製文化財の保存処理に使用されたアクリル樹脂の劣化について(4)、日本文化財科学会第 35 回大会 (2018)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植田 直見 (UEDA, Naomi)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：10193806

(2) 研究分担者

川本 耕三 (KAWAMOTO, Kozo)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：10241267

塚本 敏夫 (TSUKAMOTO, Toshio)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：30241269

山口 繁生 (YAMAGUCHI, Shigeo)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：00752370

難波 洋三 (NANBA, Yozo)

独立行政法人国立文化財機構奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・客員研究員

研究者番号：70189223

(3) 連携研究者

山田 卓司 (YAMADA, Takashi)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：30435903

田中 由里 (TANAKA, Yuri)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：70611614

山岡 奈美恵 (YAMAOKA, Namie)

公益財団法人興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：90372169

吉田 広 (YOSHIDA, Hiroshi)

愛媛大学・ミュージアム・准教授

研究者番号：30263057