文化財修復現場における高分子材料

早川典子

文化財修復現場における高分子材料

文化財修復に関する研究を行うようになって、この4月で8年目を迎える。一口に文化財といっても、国の指定対象となる有形文化財には、絵画・文書・工芸品・建造物・史跡などさまざまなものがあるが、いずれの対象にもかかわることになるのが「高分子材料」である。高分子材料は構造材・接着剤・被覆材と、多岐の用途において文化財修復と深くかかわっている。これは考えてみれば当然とも言える。高分子材料は人類が石器を手にし、皮や植物を加工しはじめて以来なじみ深く扱ってきた材料であり、それゆえに歴史的な遺物や作品の多くが高分子材料で構成されていることとなる。したがって、このような文化財の修復に適合するものとして、やはり高分子材料が活用されるのが自然な流れとなるのであろう。

私の学生時代のテーマは、アニオンリビング重合によるスチレン系ポリマーの精密重合であり、溶媒は脱水したものを、洗浄した実験器具も使用する前にもう一度溶媒ですすぐような繊細な実験をしていたが、仕事で広がった高分子の世界は、よく言えばもっとおおらか、正確に言えばずっといい加減で、それでいながら人間の生活に密着したものであった。古くから使われてきた材料は、当時の私にとっては「コンタミンだらけ」とも言うべきものが多く、鮮烈な衝撃もあったが、高分子材料が人間の生活の中に密着している事例を感覚的につかめることは快い体験でもあった。そのような伝統的な材料のひとつに「古糊（ふるのり）」というものがある。私が文化財修復にかかわり始めて最初に興味をもった材料がこの古糊であった。

伝統的な文化財修復材料

糊はデンプンを材料とする日本画修復の主たる材料であり、コムギから麩をつくったあとのコムギデンプンが使用されることが多い。これに水を加えて加熱糊化して用いるが、それ以外にもこの糊を数年以上大きな甕に入れて保存

してつくった「古糊」というものも使用する。各修理工房は、それぞれに古糊を調製し、自家製の古糊を自分たちの感覚で使いこなす。用途はおもに、劣化した本体にテンションをかけないようなゆるやかな接着目的である。別々の修理工房でつくられた古糊は、色も状態も異なる。工房ごとに異なるだけでなく、同じ工房内でも甕ひとつひとつで状態は異なる。このように異なった材料を一括りにしてしまってもよいのだろうか、という疑問から調査を始めた。古糊をつくっている工房9社の協力を得て、各試料を分析したところ、GPCのプルラン標準で分子量数万程度、XRDにより極端に結晶化（老化）したデンプン分解物であることが共通していた。着色や濃度の違いは、カビの代謝による低分子不純物の差異や、水分の蒸発量の差でないかと考えている。

このように、一見大きく差異があるように見えながら、実はその材料に要求される物性だけはしっかり満たしているものが、伝統的な材料の世界であり、私がそれまで見知ってきた精密合成とはまったく異なる感覚により構築されたその世界は、とても興味深い研究対象であった。

もうひとつ、興味深かったのは布海苔（ふのり）という材料で、これは海藻の布海苔を乾燥させたものである。この海藻を煮溶かした水溶液は高い粘度と乾燥後の接着力をもちながら、乾燥した後でも水を与えれば迅速に再溶解するため、容易に除去できる。そのために日本画修復における仮接着などに古くから使われている。しかしこの布海苔の水溶液は、感覚的に加熱調製されるにすぎず、正確な使用濃度すら定まっていない。同じ重量の乾燥布海苔を炊いても、加熱の程度によって、粘度や濃度はまったく異なる。それでいながら、優れた修理技術者は同じような粘度をもつ溶液を繰り返し調製することができる。このような感覚

HAYAKAWA, Noriko 独立行政法人東京文化財研究所（110-8713 東京都台東区上野公園13-43）・研究員、修士（工学）、1998年 東京工業大学大学院社会理工学研究科価値システム専攻課程修了（修士）、専門は文化財修復材料。

Polymers in Conservation Science as Restoration Materials

写真1 10年間保管されていた古糊：上部のカビ除去作業

的な調製が行われているのが文化財修復の職人的な世界である。あるとき、布海苔を加熱せずに室温でのみ抽出した場合は、加熱しつつ調製した場合とはずいぶん異なる溶液物性になる、という相談があり、布海苔の抽出条件による溶液物性の差異を調査した。その結果、布海苔は温度によって抽出される成分が異なること、そしてたとえ室温で抽出した溶液でもその後の加熱によってGPCのクロマトグラムが左側にシフトすることから、加熱により見かけの分子量が増加し、粘度が上昇することが明らかになった。

合成高分子系の文化財修復材料

このように、材料を感覚的に把握して使いこなすという世界に、合成高分子が登場したのが昭和30年代であった。現在に至るまで、アクリル系（接着・材料強化など）、エポキシ系（接着・材料強化）、酢酸ビニルエマルジョン（接着）、ポリビニルアルコール（接着）、シリコン樹脂（石材などの材料強化・表面改質）などが使用されてきており、それなりの成果を上げている。

感覚的に材料を使いこなす文化財修復の現場では、慣れない合成樹脂の使用によって予期せぬ事故が起きることもある。たとえば実際の作業現場では有機溶媒を含む材料は、やはり取り扱いが難しいこともあり、水を溶媒とするポリビニルアルコールが、絵画の表面はく離を再接着するために用いられるようになった。この作業は従来は膠（にかわ）で行われていたが、膠水溶液は腐敗しやすく、しかも温度依存性の高い物質のため、作業上のコントロールが難しい。優れた修理技術者は、膠を十分に使いこなしているが、ポリビニルアルコールは初心者でも扱いやすかったため、現場ではすぐに広まった。しかし、ポリビニルアルコールは不安定な物質であり、作業後数年で白濁が確認された。分子間架橋が原因でポリマー層が硬化し、温湿度の変化などで本体が伸縮するときにその動きについていかれず、ミクロなクラックが入ったからではないかと考えられる。しかし、絵画の表面塗布ではなく、表面層の裏にポリマーをきれいに差し入れて本体と接着させる、という繊細な作業を施されたものは変色の影響は表に出ず、接着力そのものの低下もさして見られていない。皮肉なことに、技術者の力量や文化財に対する姿勢が、膠など従来の材料以上に顕著に表れることになってしまった。現在、美術品修復の世界では、表面にポリビニルアルコールを塗られ白濁してしまった美術品に対して、どのような除去法があるか、という難問が残っている。

また、事故ではないが、実験室には予想できないような事例にぶつかることもある。そのひとつにアクリル樹脂にカビが発生したケースがある。

アクリル樹脂は文化財修復においておもに接着剤や、材料に含浸させる強化剤として用いられている。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を中心とした分子量数万程度のポ

リマーを酢酸エチルやキシレンなどの有機溶媒に溶解して用いる場合と、アクリルエマルジョンを用いる場合とに大別される。溶液にして用いる場合は、分子量7万程度のポリメタクリル酸メチルとポリメタクリル酸エチルのコポリマーが、現場ではよく使用されており、さまざまな溶媒が選択されている。30年ほど前まではトリクレンが良溶媒として、しばしば使われていた。日本の文化財の構造材は、木材や絹、紙など親水基を多く有するものがほとんどであるが、トリクレンは水より比重が大きいいため、その重さが作用して強化や接着を行いたい文化財本体へ微妙にほどよく浸透する。劣化したこれら文化財は非常にもろいため、わずかな浸透の深さの差異が、修復後の状態に意外なほど影響する。しかし、文化財修復の現場は、排気設備が十分と言えない場合がほとんどであり、現在ではトリクレンを溶媒とすることはまったくない。その代替として*p*-キシレンが使用されることになったが、これは溶媒がゆっくりと気化するため樹脂の浸透が十分に行われるだろう、と期待されたためだと考えられる。*p*-キシレン溶液はおもに考古学の出土遺物の処理などに使われているが、一方、室内で作業する絵画などには、より人体への影響が少ない酢酸エチルが使用されている。

最近、カビの発生が確認されたのは、ほとんどが*p*-キシレン溶媒の場合である。木材や土壌にこのコポリマーを施工したところへカビが発生するのであるが、木材や土壌そのものにカビが発生するのではなく、必ずポリマーの表面にカビが発生する。テストピースをつくっての微生物試験でも、*p*-キシレンを溶媒に用いた場合に、コントロールよりも多くのカビの発生が見られた。アクリル樹脂そのものが資化性をもつことは考えにくい上、用いた溶媒によってカビの発生の程度が異なることを考えると、おそらくポリマー表面のモルホロジーが溶媒によって異なり、その結果、表面の水分状態が異なるのではないかと推察している。どなたか合成高分子の耐微生物性について情報をお持ちの方がいらしたら是非ご教示願いたい。

以上、文化財修復に用いられる高分子材料に関して、私が興味をもっている事例について紹介してきた。高分子に関連する業界の中で、文化財修復はごく小さい一分野にすぎないが、その中でも、高分子というものの持つ魅力や奥深さをいきいきと感じる毎日である。そのような高分子の一面を少しでもお伝えできたならば幸いである。

文 献

- 1) 早川典子, 川野邊渉: 文化財保存修復学会誌, 47号, 11 (2003)
- 2) 早川典子, 荒木臣紀, 貝沼 論, 田畔徳一, 川野邊渉: 文化財保存修復学会, 48号, 16 (2003)
- 3) 木川りか, 早川典子, 山本記子, 川野邊 渉, 佐野千絵, 青木繁夫: 保存科学, 44号, 印刷中