

顔料彩色層（胡粉、黄土）の粉状剥落の防止処置について

樋口 清治・岡部 昌子

1. はじめに

顔料と膠による彩色の表面を拡大して見ると、図-1のように顔料粒子が堆積状態になっていて、この粒子間を少量の耐水性に乏しい膠で固定しているだけであることが分る。この構造的特徴のため、光沢がなく、また、剥落も生じ易いものと考えられる。

顔料の剥落状態にもいろいろあるが、膠の風化によって膠着力を失った顔料粒子が粉状に剥落する場合と、顔料層が層状に素地から剥離する場合の二つに大別できる。粉状剥落は比較的時代が古く厚さの薄い顔料層に多いのに対し、層状剥離は比較的時代が新しく顔料層が厚くて、膠着力が強いものに多く見られる。これらの顔料の剥落、剥離を防止するために顔料層を強化したり再接着する処置を剥落どめとっている。この剥落どめに昔は膠、糊、ふのりなどが用いられていたようであるが、合成樹脂が用いられるようになったのは、法隆寺金堂壁画の保存に関連した昭和17年の靈山寺三重塔内部板絵のアクリル樹脂処置からである。その後、多数の板絵、障壁画や建造物彩色の合成樹脂による剥落どめが施工されたが、その間、使われた樹脂もアクリル樹脂からポリビニールアルコール、ブチラール、アクリルエマルジョン、水溶性アクリル樹脂、パラロイドB72など、種々変遷があった。そしてこれらの樹脂を使った個々の実施例は多数報告されている。しかしながら樹脂の相違による剥落どめの効果について、定性的に扱った基礎的な研究はほとんどない。その理由は、剥落どめの成否は、それぞれの剥落の損傷状態に適応した樹脂の選択と施工技術が複雑に関連しての結果であって、樹脂だけの性能を単に比較検討してもあまり意味ないからである。ただ一定の条件を揃えて試験すれば、その条件のもとで樹脂の特性を比較することは可能であろう。そこで今回は、実験が比較的容易な粉状の剥落どめを対象にして、樹脂処置の効果を定性的に検討した。

膠着力を失って粉状剥落する顔料を剥落どめ処置する場合、処置前と比較して処置後は濡れ色になったり、光沢がでることが多い。これらの変化は樹脂濃度を下げることによって小さくすることができるが、反面、接着は悪くなる。そこで本実験においては、処置前後の色調の変化の程度および接着性と耐久性の点から、各種の剥落どめ用の接着剤の特性を検討した。

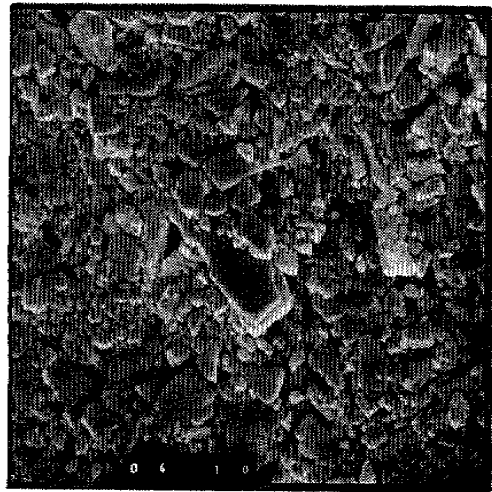


図-1 胡粉彩色の表面（×1000）

2. 実験方法

2-1 実験材料

(1) 試験用手板の製作

下地用顔料として多用されている胡粉と黄土を膠着力を失った状態の試験用手板とするため、次のようにして手板を作製した。

胡粉および黄土をそれぞれ 5g ずつとり、1.4%のふのり水溶液約 1g を加え、さらに水を加えて塗布するのに適当な粘度としたものを、ヒノキの手板 (15 cm×6.5 cm, 厚さ 5 mm) に 0.4 mm のコーティングバーを用いて均一に塗布した。これは乾燥すると顔料層の厚さが 0.05 mm 程度になるが、表面を手でこすると粒子が指先につくようになり、実際の粉状剥落と同じようなチョーキング状態になった。

(2) 試験用手板の樹脂処置

前記の手板に表一に示す各樹脂液をメスピペットを用いて流し塗りした。この際、できるだけ同一量を塗布含浸させようとしたが、樹脂液の粘度が高いものや、浸透性の悪いものがある

表一 剥落どめ処置に用いた接着剤

剥落止に用いた接着剤	樹脂濃度*1	塗布量 (約 cc)		塗った時の状態
		胡粉	黄土	
フノリ (水溶液)	0.7, 0.5 wt %*2	0.6	0.6	拡がり悪い, 浸透遅いが完全
ニカワ (水溶液)	2.7	0.4~0.6	0.4~0.6	拡がり良い, 浸透速度普通
ポリビニールアルコール (水溶液) <PVA>	3 vol %	0.6	0.6	拡がり悪い, 浸透遅く不完全
	5	0.6	0.6	"
バインダー18 (水で希釈)	3	0.5	0.4	拡がり普通, 浸透遅い
	5	0.5	0.4	"
	10	0.5	0.5	拡がり悪い, 浸透遅い
アクリルエマルジョン AC-3444 (水で希釈)	3	0.5	0.4	拡がり良
	5	0.5	0.5	"
	10	0.5	0.5	"
パラロイド B-72 (トルエン溶液)	3	0.4	0.4	拡がり良い, 浸透速く良い
	5	0.4	0.4	"
	10	0.5	0.4	拡がり浸透ともやや悪い
パラロイド B-72 (アセトン溶液)	3	0.5	0.5	浸透良い, 拡がる前にすぐ乾燥
	5	0.5	0.5	"
パラロイド B-72 (トリクレン溶液)	3	0.5	0.6	拡がり良い, 浸透速く良い
	5	0.9	0.9	"
	10	0.8以下	0.9	拡がり普通, 浸透速く不完全

*1 溶液 100 cc 中に溶かした樹脂の g 数, 便宜上 vol % で表示。但しフノリおよびニカワについては wt %。

*2 胡粉の場合 0.7 wt %, 黄土の場合 0.5 wt %。

ったので、塗布量にかなりのバラツキが生じた。なお、濃度は溶剤の比重の影響を避けるため、溶液 100 cc 中に溶かされた樹脂の g 数を基準とし、これを便宜上 vol % として示した。

2-2 試験方法

(1) カラーコンピュータによる測色

試験手板の樹脂処置による色変化をカラーコンピュータ（スガ試験機株式会社 SM-3）によって測定した。手板の樹脂処置の前後をそれぞれ測定し、直接得られた三刺激値（ X , Y , Z ）をもとに、 $L^*a^*b^*$ 色差式から色差（ ΔE^* ）、明度差（ ΔL^* ）、彩度差（ ΔC^* ）、色相差（ ΔH^* ）を求めた。

(2) セロテープによる剝離試験

樹脂処置による顔料粒子の接着力を実測するため塗料工業でおこなわれているゴバン目試験などいろいろ検討したが、実際の剝落どめに用いる程度の接着力ではあまりにも弱すぎて測定できる方法がなかった。そこでわれわれは剝落どめにおける顔料粒子の接着力の程度を比較するために、樹脂処置した手板表面にセロテープ（幅 1.8 cm）を手板の横方向（6.5 cm）に圧着した後、テープの両際にそって刃物で薄い顔料層を予め切っておき、テープの先端をもって 180°にめくってゆっくりと引き剝す方法をとった。接着力がなければ顔料層はすべてセロテープに剝ぎとられ、木地が露出する。しかし接着力があれば顔料層とセロテープの界面で剝れるか、または顔料層の中で相剝ぎするかであり、木地は露出しない。接着力の程度は、セロテープを剝がした後木地が露出する面積を目測して、ほとんど剝離、かなり剝離、やや剝離、ほとんど剝離なしの 4 段階に分けて記録した。

(3) ウェザーメーターによる劣化促進試験

前記の試験の結果、比較的色彩変化が少なく、接着力もあって十分に実際の剝落どめに使用できると思われたもの数種類を選び、サンシャイン・ウェザーメーター（スガ試験機株式会社）を使用して、劣化促進試験を行った。設定条件は 30°C、降雨は 60 分間中に 12 分間とし、約 600 時間処理した。

3. 実験結果と考察

3-1 ふのり，膠と各種水溶性樹脂の比較

ふのり水 0.7%（胡粉），0.5%（黄土），膠水 2.7%，ポリビニールアルコール水溶液 3%，5%，水溶性アクリル樹脂（バインダー-18）3%，5%，10%，アクリルエマルジョン（AC 3444）3%，5%，10%の 10 種類で処置した胡粉と黄土の色の変化を表 2 に示す。

これら樹脂の処置前後の変化に共通していえることは、程度の差はあるが何れも色相はあまり変わらず、明度が下がり、彩度が上ることである。これは俗に濡れ色といわれる現象であろうと思われる。視覚的な濡れ色の程度と色差の値が一致するので、処置後の変色を色差で見ることにした。

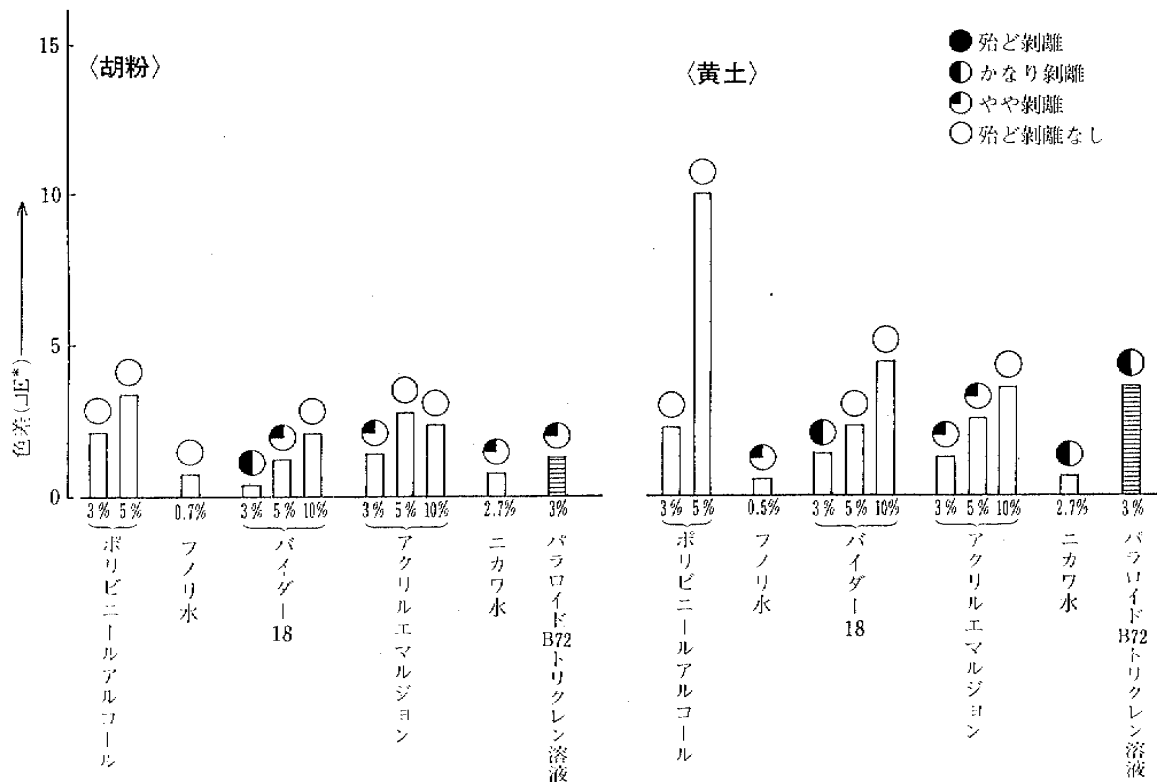
樹脂処置後のセロテープによる顔料の剝離試験の結果を、目測により●ほとんど剝離、○かなり剝離、●やや剝離、○ほとんど剝離なしの 4 段階に分け、これを樹脂処置前後の色差（ ΔE^* ）とまとめて図示すると図 2 のようになる。なお、この図には次項の溶剤系樹脂の中で比較的结果のよかったパラロイド B72 の 3% トリクレン溶液を参考値として挿入した。

この図とウェザーメーターによる劣化促進試験の結果を合せて考察すると次のようになる。

(1) ふのりは 1% 以下の低濃度で用いているので、他の樹脂と比較して色差が小さいことは

表一 2 ふのり，膠と水溶性樹脂処置前後の色変化

樹脂名	<胡粉>				<黄土>					
	濃度	ΔE^* (色差)	ΔL^* (明度差)	ΔC^* (彩度差)	ΔH^* (色相差)	濃度	ΔE^* (色差)	ΔL^* (明度差)	ΔC^* (彩度差)	ΔH^* (色相差)
フノリ水	0.7 wt%	0.73	-0.61	0.39	0.12	0.5 wt%	0.58	-0.56	0.08	0.11
ニカワ水	2.7 wt%	0.80	-0.47	0.64	0.06	2.7 wt%	0.69	-0.56	0.41	0.01
PVA	3 vol %	2.13	-1.98	0.25	0.74	3 vol %	2.31	-1.95	1.21	0.27
	5 vol %	3.40	-2.71	1.91	0.72	5 vol %	10.01	-8.49	4.79	2.28
ダバ ライ 18ン	3 vol %	0.38	-0.30	-0.10	0.20	3 vol %	1.44	-1.19	0.77	0.21
	5 vol %	1.23	-0.90	0.78	0.29	5 vol %	2.35	-1.56	1.66	0.57
	10 vol %	2.14	-1.24	1.74	0.79	10 vol %	4.50	-3.94	2.06	0.63
エマ クル リジ ル ヨ ン	3 vol %	1.40	-1.01	0.77	0.58	3 vol %	1.28	-1.22	0.37	0.09
	5 vol %	2.80	-2.38	1.22	0.81	5 vol %	2.60	-2.44	0.78	0.43
	10 vol %	2.42	-2.03	1.16	0.63	10 vol %	3.65	-3.30	1.36	0.75



図一 2 ふのり，膠，水溶性樹脂処置前後の色差と剥離強さ

予期していたが，意外にも剥離試験の結果はほとんど剥れがなく，色差が小さくて剥離強度が高いものとしてはふのりが最も優れていた。しかし，耐水性は全くなく，劣化促進試験では極めて短時間に完全に剥落した。

(2) 膠水も樹脂に比べて色差は少ないが，剥離強度に問題があるようである。劣化促進試験の結果は，他の水溶性樹脂に比べて悪かった。

(3) 水溶性の樹脂はふのりや膠に比べ、全体的に色差が大きい、剝離強度は概ね良好であり、PVAの接着力は特に良かった。

劣化促進試験の結果は、

(胡粉) ふのり水 < PVA 3% , 膠水 2.7% < PVA 5% < バインダー 3% , 5% , エマルジョン 3% < バインダー 10% , エマルジョン 5% , 10%

(黄土) ふのり水 < 膠水 2.7% < PVA 3% < PVA 5% , バインダー 3% < バインダー 5% , エマルジョン 3% < バインダー 10% , エマルジョン 5% < エマルジョン 10%

の順序となり、耐候性のよいものはバインダー18、アクリルエマルジョンであると認められた。

3-2 パラロイドB72溶液の溶剤の種類による影響

最近パラロイドB72による剝落どめが増加しているが、溶剤や濃度がそれぞれ異っているのが実情である。この溶剤と濃度の影響を実験するために、トルエンの3%、5%、10%、アセトンの3%、5%、トリクレンの3%、5%、10%溶液で、胡粉と黄土を処置した。

この処置による胡粉と黄土の色調の変化を表-3に示す。

濡れ色、すなわち色差について、胡粉と黄土では顕著な差は認められない。しかし前述の水溶性のものと比べると、パラロイドB72の溶液は、トリクレンの3%溶液を除いて全般的に色差が大きかった。

また、溶剤と濃度の差による色差とセロテープによる剝離試験の結果をまとめると図-3になる。

トルエンやアセトンの溶液は色差が大きく、剝離強度もあまりよくなかったが、3%のトリクレン溶液だけは色差が小さく、剝離強度も比較的良かった。樹脂濃度の低いアセトンやトルエン溶液は、水溶液のものと比べて浸透性がよいため手板に吸いこまれてしまうので、顔料粒子と手板とが接着することができず、また、濃度を高くすると接着性は改善される反面色差が大きくなるものと考えられる。これに対しトリクレンは水と相容性のない無極性溶剤であり、また、揮発性が高いので、3%の低濃度でも板に吸収される速度が比較的遅く、また、蒸発速

表-3 溶剤を異にするパラロイド溶液の処置前後の色変化

<胡粉>						<黄土>				
樹脂名	濃度	ΔE^* (色差)	ΔL^* (明度差)	ΔC^* (彩度差)	ΔH^* (色相差)	濃度	ΔE^* (色差)	ΔL^* (明度差)	ΔC^* (彩度差)	ΔH^* (色相差)
トルエン 溶液	3 vol %	0.58	-0.44	0.32	0.19	3 vol %	1.95	-1.38	1.36	0.13
	5 vol %	4.13	-2.87	2.90	0.62	5 vol %	4.68	-3.58	2.85	0.98
	10 vol %	7.65	-5.55	5.04	1.47	10 vol %	10.32	-9.43	3.42	2.32
アセトン 溶液	3 vol %	2.66	-1.71	2.03	0.13	3 vol %	4.73	-3.68	2.75	1.11
	5 vol %	4.22	-2.63	3.29	0.27	5 vol %	10.38	-8.53	5.09	3.00
トリクレン 溶液	3 vol %	1.32	-0.44	1.24	0.13	3 vol %	3.70	-2.81	2.33	0.56
	5 vol %	6.65	-4.22	5.13	-99.99	5 vol %	9.39	-8.02	4.24	2.43
	10 vol %	12.39	-7.27	10.03	0.09	10 vol %	12.75	-12.03	2.86	3.09

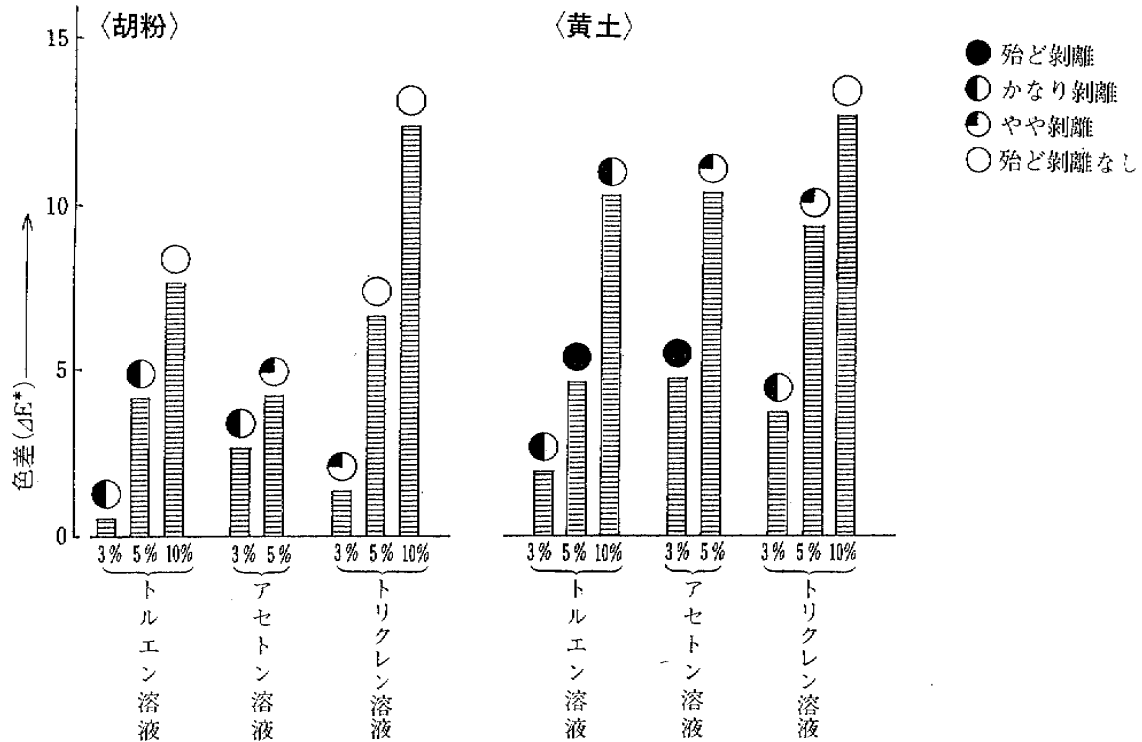


図-3 パラロイドB72の溶剤のちがい

度が早いため手板と顔料とが有効に接着されるものと思われる。

3%トリクレン溶液以外は実用的価値がないものとして、3%トリクレン溶液についてのみ劣化促進試験を行った。その結果、水溶性樹脂のPVA 3%、アクリルエマルジョン3%、バインダー3%のものと同程度の耐久性があった

4. ま と め

本実験により、膠着力をほとんど失って粉状剥落するような胡粉や黄土の厚さの薄い顔料層の剥落どめについては、次のようなことが要約できよう。

(1) 処置前後の濡れ色が最も少なく、有効な接着ができるものはふのり水溶液であった。しかし、耐候性、耐久性が著しく悪いので、その使用は応急手当としての使用に限られるであろう。しかし、色差がほとんどなく、接着力もかなりあるというふのりの特性は、1%以下の低濃度でも著しく高い粘稠性を生ずることにあると考えられるので、今後の剥落どめ用の樹脂の開発に重要な示唆を与えるものと思われる。

(2) アクリルエマルジョンなど水溶性樹脂は濡れ色がある程度生ずるが、耐久性、耐候性が期待できるので、建造物彩色などの剥落どめに適するものといえるであろう。

(3) パラロイドB72を剥落どめに用いるときは、溶剤の選択に十分な注意が必要である。今回の実験では3%トリクレン溶液で比較的よい結果が得られただけで、トルエンやアセトン溶液は予期に反して全く効果がなかった。剥落どめには、樹脂の選択よりはむしろ溶剤の選択の方が重要であるかも知れず、この問題は次の研究課題になるであろう。

本研究は科学研究費「彩色文化財の劣化と保存に関する実証的研究」によっておこなわれたものである。

Fixing Agent for Chalking Color on Wood and Its Laboratory Evaluation

Seiji HIGUCHI and Masako OKABE

In order to select fixing agents for thin layer of chalking color on wood, a series of agents, that is *funori* or *Gloiopeltis*, *sanzenbon nikawa* or cow hide glue, water soluble acrylic resin Binder 18, acrylic aqueous emulsion Primal AC 34 and acrylic resin Paraloid B 72 in organic solvents, were tested in various degree of concentration.

To prepare standard test pieces of chalking color on wood, mineral pigment is thinly applied without adhesive on wood board of *hinoki* or Japanese cypress *Chamaecyparis obtusa*. The fixing agents are applied on the color by pipette. Peeling test is done by applying and peeling a pressure sensitive tape after fixing agents are dried in room atmosphere. Then the test pieces showing good results are artificially weathered by weathering chamber for 600 hrs. Criterion is determined from the point of color changes and peeling strength and weathring endurance. Color change is measured by computerized colorimeter.

Funori shows the best result on color change and peeling test but the worst in weathering endurance. Water soluble acrylic resin (acrylic resin sol) and acrylic emulsion show good results in peeling test and weathering endurance, but relatively big color change. In total, aqueous agents show good results while an agent in organic solvent shows poor results. Among the organic solvents for paraloid B 72, trichloroethylene shows a relatively good result in a concentration of 3 %.