

紫外線劣化絹の修復材料への応用の可能性

川野辺 渉・佐野 千絵・米山 めぐ美*¹

三浦 定俊・田畔 徳一*²・岡 岩太郎*²

1. はじめに

東洋美術の保存を行うに際し、その材料の物性を検討することは、保存環境を考える上でも、もっとも重要な事項の一つである。当研究所ではかねてより国宝修理装演師連盟とともに、絹本の保存修復に際して使用できる修理材料の開発を行ってきた。補絹用の絹とは本紙の欠失部に充填されるもので、欠失部小口を保護するとともに、一枚の絵絹として全体のバランスをとることによって、絵画全体を物理的な破壊から守ることにある。一方で文化財としての価値を損なうことのないように、修理後に本紙と違和感なく見える程度に同質感のあるものでなくてはならない。そのために補絹用の絹に対して求められる特性は、目的別にまとめると以下のようになる。

- ・保存上、劣化の程度、伸縮や柔軟さが近いこと。
- ・視覚上、糸の太さや組織、風合いが近いこと。
- ・作業上、効率よく整形、補彩ができること。

また将来にわたって、著しく早く劣化することのないよう、補絹用の絹それ自体も安定していることが求められる。

この補絹用の絹には、かつては価値の低い古書画の無地部分を使用するなどの方法が採られていた。しかし、すべての修理に対して上記の条件を満たすものを入手することは困難であり、まして、大画面の本紙修理に必要な同質の絹を一定量そろえることはほとんど不可能であった。そのため、昭和40年代に電子線により人工的に劣化促進した、いわゆる「電子線劣化絹」が開発されたり。あらかじめ本紙料絹の糸の太さや組織などを検討し、それに近い絵絹を復元して電子線劣化させることにより、目的にあった強度の補絹用の絹を多量に供給できるようになり、すでに約18年を経ている。しかしこの電子線劣化絹を使用している中で、表面の撥水性が高く補彩作業性が悪いこと、表面が光沢を持ち経年劣化絹と異なること、また、経年劣化絹に比べて芯の通った感じがなくもろいことなど、細部において改良が必要となった。電子線照射前に絵絹を湯引きしてセリシンの外層を除去し劣化後の絹の柔軟性をあげるなど様々な改良が加えられているが、電子線の利用機会そのものに制限があり、細やかな制御や改良が難しいことから、少量ずつでも絹の劣化の程度や風合いを詳細に制御できるような方法もまた、必要となってきた。

電子線は高速の電子の固まりであるが、その特徴は電離作用が小さくかつ飛程が長いことにあり、このことが多量に短時間に試料を劣化させるのに適しているゆえんである。一般的な電子線劣化処理においては、被照射物への照射中の熱の蓄積を避けるために、1パス1 Mrad程度の低照射量で長く処理するのが通常である。現在用いられている電子線劣化絹の処理強度は、1パス2 Mradで、合計230 Mradといくらか高く、電子線劣化のみならず熱処理も同時に行っていると考えられる。この方法は多量に短時間に試料を劣化させるのに適しているものの、照射エネルギーが高く、また高熱にさらされやすいため、経年劣化絹と性状の異なる絹となりやすい面を有して

* 1：東京学芸大学

* 2：静岡墨光堂

いると考えられる。

経年劣化によって変質した絹は、自然環境の中で紫外線や酸素の影響を受けて徐々に劣化したものであるから、より経年劣化絹と似た人工劣化絹の作成には紫外線劣化法と酸化促進法が適していると考えられる。そのため劣化方法に紫外線照射とオゾン酸化を選び、その物性について、強度、色測定のほか、修理技術者による作業上の評価を行った。紫外線照射光源としては、より自然環境中の条件に近い長波長域の紫外線のほか、劣化促進効率性をあげるために、短波長の紫外線照射についても検討した。

2. 実 験

2-1. 試料

実験に用いた絵絹は、従来電子線劣化絹の作成に供していたものと同様のものである。日本産の繭から採取された生糸から精練せずに平織りの絵絹を得ている。用いられた生糸と織りは、1例を挙げると次のようなものである。

平均織度：29.80 デニール，織度偏差：1.44 デニール，伸度：22.1%

縦糸 デニール 21 中 44 枚 2 つ入り

横糸 デニール 21 中 2 本合わせ 60 本

絵絹は、85～95℃の水で刷毛引きを行い、実験材料とした。

この結果、表層のセリシン層は、第一層をほぼ失っているが残りのセリシン層は残存している。生糸の紫外線吸収特性曲線を図1に示した。

2-2. 紫外線光源

紫外線光源としては、市販の殺菌灯 GL-20 およびブルーブラックランプ FL20S/BL-B (以下、ブラックライトと称す) を使用した。それぞれの波長分布は、図2および図3に示してある。紫外線強度は、ランプ表面から5 cmのところ、殺菌灯が約11～13 mW/cm² (中心波長265 nmで測定)、ブラックライトが約10～13 mW/cm² (中心波長367 nmで測定)である。これらの光源は、市販品を用いたために、購入時期、製造ロットによって光源強度に比較的大きなばらつきを生じた。このため、劣化試料表面での紫外線強度が、6 mW/cm²を下回った時点で随時光源の交換を行って実験を継続した。図1の紫外線吸収特性曲線から考えて、絹により効率的にエネルギーを与え分解を促進するためには、より波長の短い紫外線源を用いるべきであることが推定される。

2-3. オゾン源

オゾン源としては、無声放電を利用したオゾン発生装置を用い、酸素源として空気を使用した。無声放電には、自作した二重ガラス管に電源として通常のネオン用トランス (出力端電圧2万ボルト) を用いた。この条件で得られるオゾン濃度は約20～30 ppmであり、空気中の窒素に由来する窒素酸化物も含んでいる。装置の全体図を図4に示した。

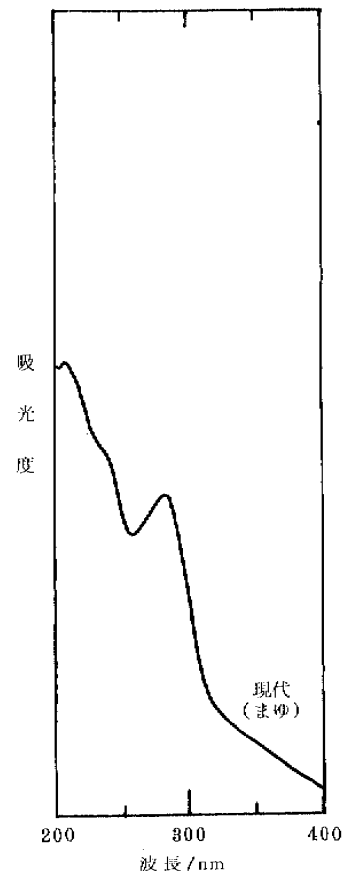


図1 絹の紫外線吸収特性曲線

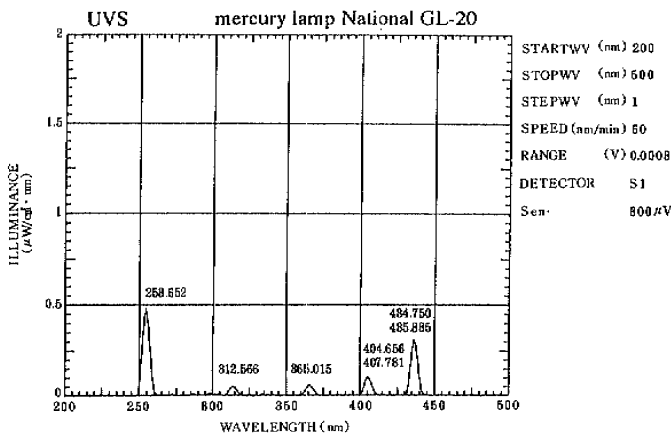


図2 殺菌灯 GL-20 の波長分布

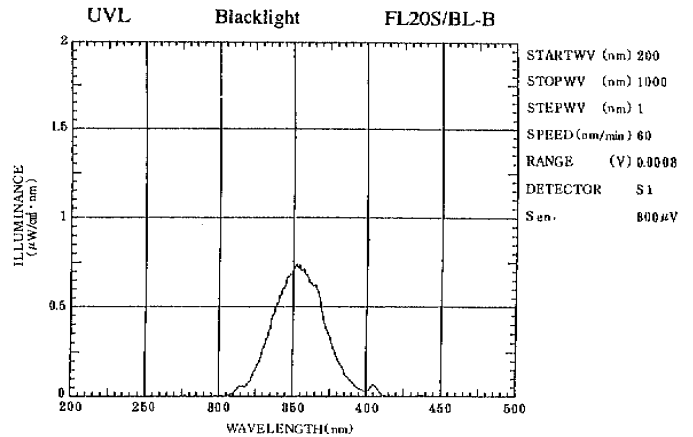


図3 ブルーブラックランプ FL20S/BL-B の波長分布

2-4. 温湿度条件

短波長紫外線（殺菌灯）

温湿度制御を行わなかった。温度は 25℃～35℃，湿度は 50～70 RH% であった。

長波長紫外線（ブラックライト）

温度 25℃～65℃，湿度は 35～100 RH% のいくつかの条件下で行った。

オゾン

温度制御を行わなかった。温度は 25℃～35℃ であった。

湿度は 30～50 RH% および 100 RH% で実験を行った。

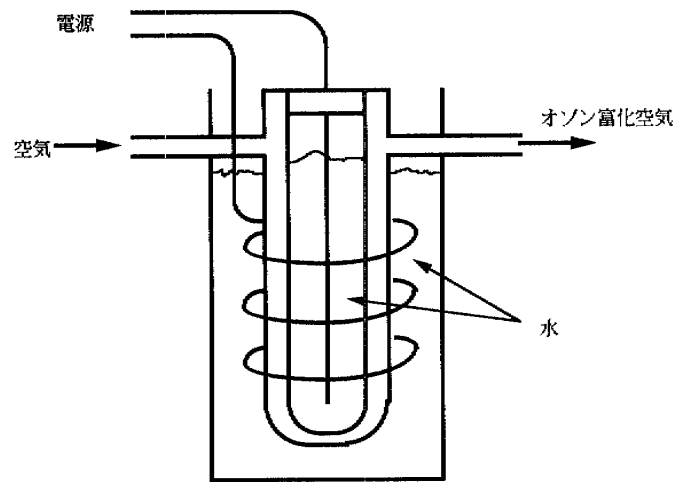


図4 オゾン発生装置

2-5. 反応装置

紫外線光源およびオゾン源を用いた劣化装置は、図5および図6に示したとおりである。長波長の紫外線を用いた劣化においては、図5の装置の送風装置をはずしたものを恒温高湿槽内に設置して実験を行った。

2-6. 引っ張り強度試験

試料は縦糸方向に幅 15 mm 長さ 150 mm に切断して使用した。島津オートグラフ AG-500B 型を用いて、引っ張り速度 0.5～1 mm/sec で温度 25℃ 湿度 55±5% で同

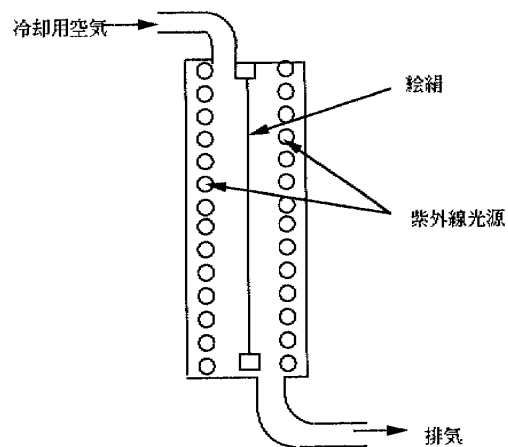


図5 紫外線劣化装置

一試料5点を測定し単純平均を測定値として用いた。測定値の偏差は約10%以内であった。

2-7. 色差測定

スガ試験機(株)社製SM-3-SCH型カラーコンピュータを用いて測定した。

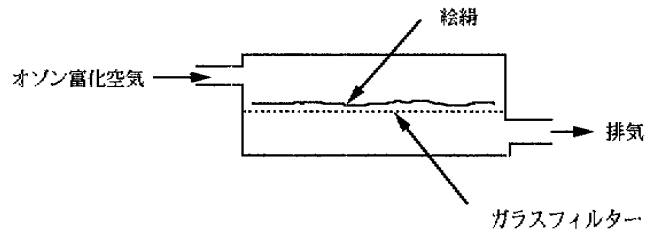


図6 オゾン劣化装置

3. 実験結果

3-1. 走査型電子顕微鏡による観察

a. 未処理の絵絹：図7

湯引きあるいは紡織段階における表層のセリシンの剥離が一部に観察されるが、フィブロイン層をセリシン層がなめらかに覆っていることが観察される。

b. 経年劣化絹（江戸時代）：図8

セリシン層はきわめて薄くなってしまっているようで、フィブロイン層も多くの繊維に分割されていることが観察される。表面には細かい粒状のものも見いだされる。これらは経年劣化によってセリシンなどから生じたものと表面に吸着された汚れなどと推定される。全体に柔らかな印象が特徴的である。

c. 電子線劣化絹：図9

未処理のものと同様に全体としてセリシン層に覆われている。セリシン層には多くの亀裂が入り、薄く剥げかけている部分も散見される。表面の亀裂の様子などから固くもろい印象を受ける。

d. 紫外線劣化絹（ブラックライト）：図10

セリシン層は、多くの部分が失われ、フィブロイン層の繊維化も進行していることが観察される。しかしながら、経年変化サンプルのようにセリシン層をほとんど失うまでっていない。表面に亀裂はみられないが、全体として固い印象を受ける。

e. 紫外線劣化絹（殺菌灯）：図11

セリシン層はほぼ残っており、全体に多くの亀裂が観察される。表面には、亀裂の発生などに伴って生じたと推定される多角形の細かな破片が散見される。

f. オゾン劣化絹：図12

表層のセリシン層のかなりが失われ、フィブロイン層も経年変化試料と同様に繊維状に分割し始めていることが観察される。表面には亀裂などは見いだされない。

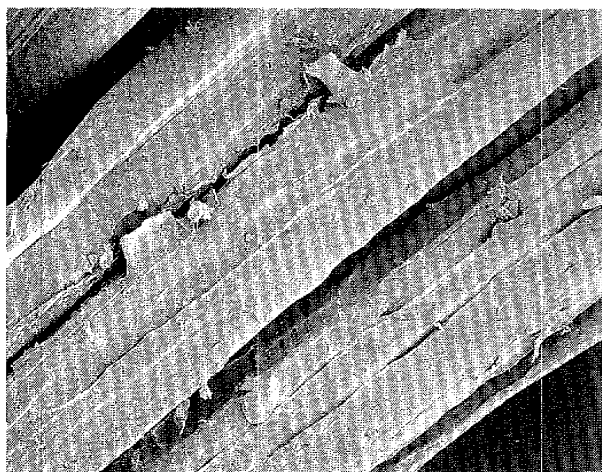


図7 未処理の絵絹



図8 経年劣化絹

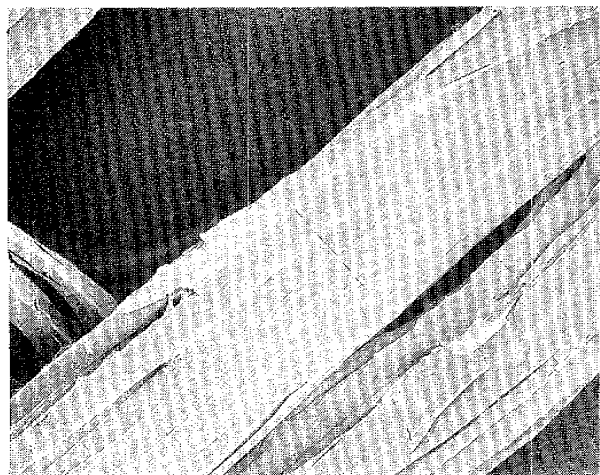


図9 電子綿劣化絹

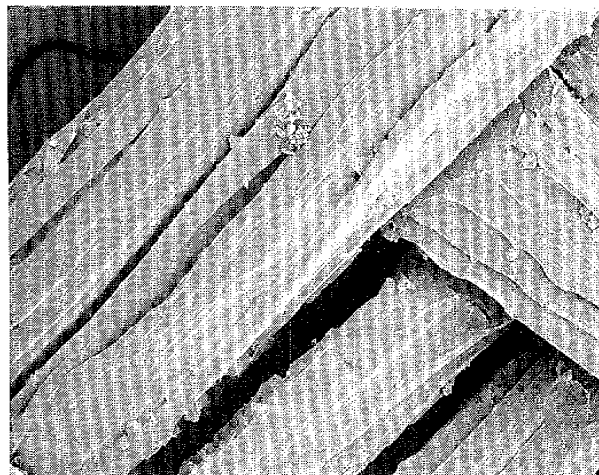


図10 紫外線劣化絹 (ブラックライト)

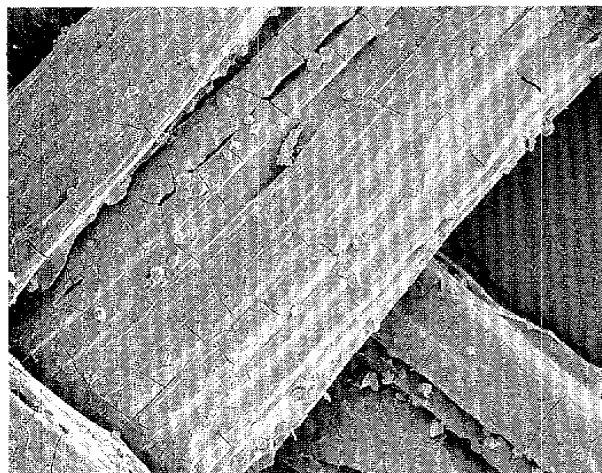


図11 紫外線劣化絹 (殺菌灯)

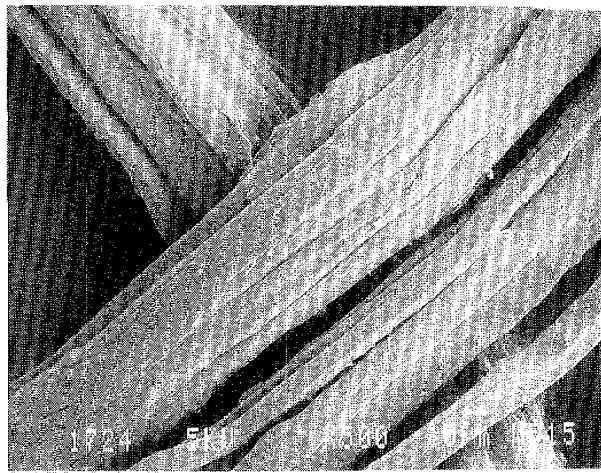


図12 オゾン劣化絹

3-2. 引っ張り強度の変化：図 13

殺菌灯を紫外線光源として用いた試料は約 100 時間以内でオートグラフの測定範囲以下になってしまった。これに対し、オゾン富化空気雰囲気下の試料およびブラックライトを紫外線源とした試料では、はるかに長時間にわたって緩やかな強度の減少を観測することができた。これらの試料は室温下に湿度制御をせずにそれぞれの劣化源に暴露した試料を用いて測定が行われた。

実際の修復材料としての観点からは、オートグラフの測定が不可能になった時点でも過剰の強度を有していることが修復技術者との検討により明らかとなった。その後は、修復技術者による触感と二つ折りにしたとき速やかに破断するなどの基準によって強度の低下を追跡することとした。

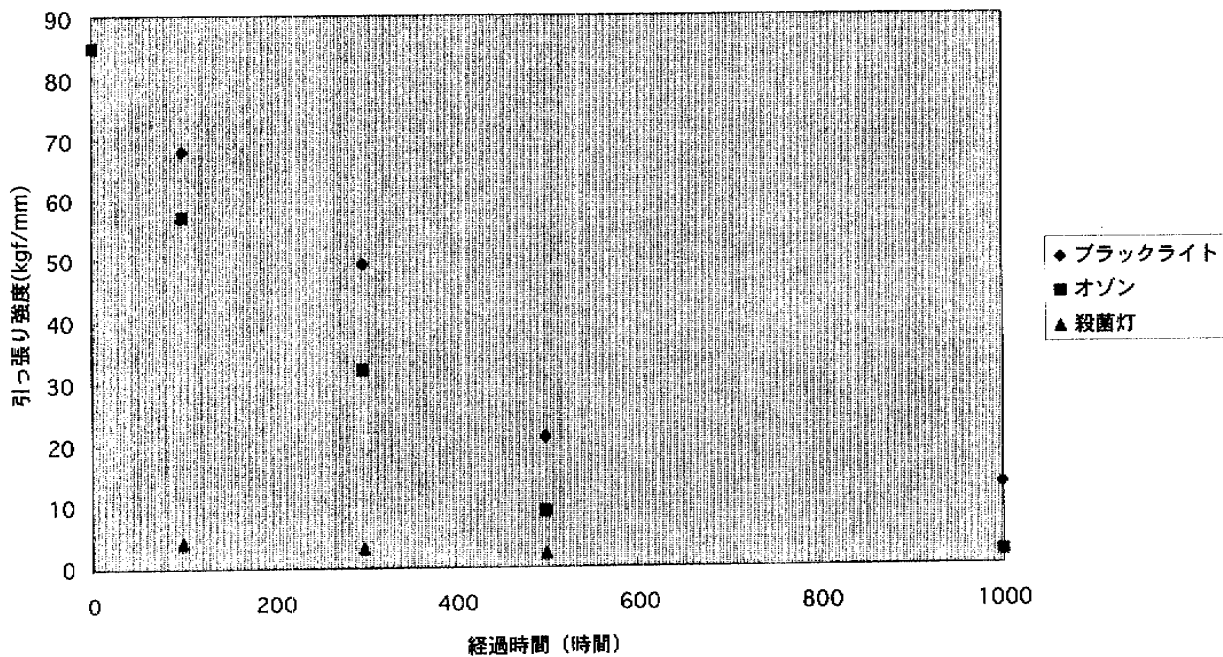


図 13 引っ張り強度の変化

3-3. 色の変化：表 1

表 1 に示すような色味の変化が多く試料において観察されたが、劣化終了後の放置もしくは水洗いなどによって簡単に脱色される性格の着色がほとんどであった。修復材料として特に障害となるような着色を示したものは見いだされなかった。

3-4. 修復技術者による評価・検討

従来の電子線による人工劣化絹は、修復材料として短時間に均質の修復材料を得ることが出来るという点で、文化財修復に欠かせない材料となっている。その反面、経年劣化絹に比べて電子線劣化絹は、機械的強度は近いが、伸縮性が大きく、柔軟性が小さいこと、親水性に乏しく接着しにくく、補彩に際して微妙な表現がしにくいことなどが修復技術者によって指摘されている。本研究で得られた紫外線劣化絹を実際の修復作業において検討した。その結果、機械的強度は十分低く、伸縮や柔軟性については改善されていること、特に表面の撥水性が低下し、補彩がより容易になったことなどが修復技術者によって評価された。

表1 色差 測定結果

試料名	X	Y	Z	x	y	L*	a*	b*	C*	H*	ΔE^*	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
	三 刺 激 値			明 度			彩 度			色 相 角		彩 度 差		色 相 差
未処理 (基準)	12.33	12.97	15.17	.3047	.3204	42.74	-2.54	0.31	2.56	173.05				
UVL500	19.36	20.33	21.56	.3161	.3319	52.22	-2.84	4.14	5.03	124.46	10.23	9.48	2.48	-2.95
UVL1001	19.42	20.23	20.93	.3206	.3340	52.11	-2.07	5.07	5.47	112.24	10.51	9.37	2.91	-3.79
UVL1510	19.65	20.49	21.87	.3169	.3304	52.40	-2.18	3.90	4.47	119.18	10.31	9.66	1.91	-3.06
UVL1992	17.86	18.65	18.50	.3247	.3391	50.29	-2.25	6.45	6.83	109.19	9.73	7.55	4.27	-4.42
UVS500	13.81	14.52	8.85	.3715	.3905	44.99	-2.63	20.83	21.00	97.19	20.65	2.25	18.44	-9.01
UVS1001	11.86	12.44	6.86	.3806	.3993	41.90	-2.34	22.38	22.51	95.98	22.09	-0.84	19.95	-9.46
UVS1510	11.15	11.65	5.98	.3874	.4049	40.66	-1.98	23.70	23.78	94.77	23.49	-2.08	21.22	-9.85
UVS2000	10.10	10.49	5.27	.3904	.4057	38.71	-1.46	23.37	23.42	93.56	23.44	-4.03	20.86	-9.90
UVS120	20.01	23.25	21.26	.3309	.3496	55.34	-3.59	10.06	10.68	109.65	15.96	12.60	8.12	-5.49
UVS234	21.62	22.88	19.13	.3397	.3596	54.96	-3.78	13.28	13.81	105.89	17.87	12.22	11.25	-6.58
UVS356	20.38	21.32	17.84	.3423	.3581	53.30	-2.50	12.95	13.19	100.91	16.47	10.56	10.63	-6.84
UVS450	21.09	22.37	17.97	.3433	.3642	54.42	-3.94	14.62	15.14	105.07	18.53	11.68	12.58	-6.96
UVS120 水中	17.15	17.72	12.47	.3622	.3743	49.17	-1.22	17.82	17.86	93.92	18.70	6.43	15.30	-8.61
UVS234 水中	16.45	17.01	10.71	.3724	.3851	48.29	-1.27	20.98	21.02	93.47	21.44	5.55	18.46	-9.39
UVS356 水中	16.57	16.83	10.05	.3813	.3873	48.06	0.38	22.46	22.47	89.02	22.97	5.32	19.91	-10.15
UVS450 水中	14.87	15.27	8.83	.3816	.3919	46.03	-0.61	22.70	22.71	91.53	22.71	3.29	20.15	-9.95

試料名の UVL はブラックライト, UVS は殺菌灯による紫外線照射を示し, 数字は各々の照射時間を示す。
測定には, スガ試験機株式会社製 SM-3-SCH 型 SM カラーコンピュータを使用した。

* 標準校正: 白色標準板使用 TEST No. 81736R, TEST 61.12.19.
LIGHT SOURCE-C, VISUAL FIELD-2*
X=79.90, Y=82.60, Z=93.87

4. 結 論

本研究では、絹本の修復材料を得るために、紫外線光源による劣化方法とオゾン富化空気による劣化方法について検討を行った。

オゾン劣化では、高湿度下で比較的短時間に試料が得られるもののいまだ解明できていないなんらかの副反応を伴っていると推定されること、オゾンの管理が安全上・環境上解決すべき点が多いことなどが問題点として残されている。

殺菌灯を紫外線光源とする方法では、きわめて短時間に劣化した試料を得ることができた。しかしながら、得られた試料は固くもろいために修復材料としては高い評価を得ることができなかった。

ブラックライトによる比較的長波長の紫外線源を用いた人工劣化による試料が修復技術者によって良好な評価を得ることができた。本方法の利点としては、簡便安価な方法によってきめ細かい絹の劣化を工房レベルで行うことができることである。問題点は、理想的条件下でも1500時間（昼夜連続としても62.5日）を越えるような長期間の劣化時間を要する点である。

参 考 文 献

- 1) 樋口清治, 西浦忠輝: 電子線による補修用絹の劣化促進処理, 『表具の科学』, 東京国立文化財研究所編, 155-163, (1977)

Possibility of Application of an Artificially Deteriorated Silk for Restoration by Ultraviolet Rays

Wataru KAWANOBE, Chie SANO, Megumi YONEYAMA*¹, Sadatoshi MIURA,
Tokuichi TAGURO*² and Iwataro OKA*²

A Study was done to compare the properties of artificially deteriorated silk with the one irradiated by electron beam which is usually used for restoration. Three acceleration methods were examined in the experiment : under the irradiation of ultraviolet ray with two different wavelength, and under the exposure to air enriched with ozone. Four kinds of the treated silk were estimated by the surface observation using electron scanning microscope, and by the change of strength and color. Compared with the silk irradiated by electron beam, the silk deteriorated by long ultraviolet ray was estimated better by restorers. Also the acceleration method by ultraviolet ray has an advantage because deteriorated silk can be easily got by using a blue black light even in a small conservation studio.

* 1 : Tokyo Gakugei University

* 2 : OKA BOKKODO, Co.LTD