

# 親水性樹脂を用いた凍結劣化抑制の試み

早川 典子・森井 順之・朽津 信明

## 1. はじめに

日本の文化財には、古代から作られている磨崖仏や近代に造られた煉瓦造建造物など、石材を用いたものが数多くあり、文化財の保存修復を考える上で、石造文化財という対象は一つの大きな分野となっている。これら石造文化財の劣化には、いくつかの要因が指摘されている。岩石中の水分移動により可溶性塩類が表面近くで結晶化することで生じる塩類風化や、植物の根や枝葉の繁茂および微生物の繁殖などによる生物劣化などとならび、岩石中の水分の凍結による凍結劣化は、石造文化財の劣化において大きな原因の一つである<sup>1)</sup>。凍結劣化の原因である凍結破砕は、岩石中の水が表面近くに移動してアイスレンズを形成することで岩石表層を破壊する現象である<sup>2)</sup>。

凍結破砕を防止するには、水の侵入を防ぐこと、石材の空隙率を減少させることが最も効果的である。石材の空隙率を減少させることは文化財においては不可能であるため、文化財における凍結破砕の防止は、外部環境を整備して水の侵入を防ぐことにより行われることが多い<sup>3)</sup>。しかし、外部環境を変更することは、大きな建造物や構造物の場合、経済的・物理的に困難な場合が多く、そのような場合は、撥水剤の使用が試みられてきている<sup>4)</sup>。これは表面層に撥水樹脂を含浸することで、水分の侵入を防止するとともに、石材の強度を向上させる手法である。

この手法は、外部環境の整備に比べれば、比較的安価で容易な手法であるが、水の侵入経路の調査や継続的なメンテナンスを伴わないと逆効果になる場合もあり、使用する際には十分な調査や試験が必要となる。また、撥水剤は岩石の含水率が低い状態で施工してはじめてその効果があらわれる<sup>5)</sup>ため、湿潤な環境にある文化財の場合、撥水剤の使用は不可能となる。

一方で、親水性樹脂は表面層が湿潤な状態でも施工可能であり、また、撥水剤では不可能であった石造文化財の内側からの水の移動にも対応して効果をあらわすことができる<sup>6)</sup>。

以上から、本稿では、親水性樹脂を用いた凍結破砕抑制について試験したので、その結果をここに報告する。

## 2. 石造文化財における樹脂の利用

石造文化財の保存のために樹脂処理をすることは、古くから行われている<sup>7)</sup>。使用される樹脂は様々だが、大きくは接着剤として用いられているエポキシ樹脂と、撥水・強化剤として用いられるシラン系樹脂とに分けられる。シラン系樹脂は、塩類風化に対して用いられることが多いが<sup>8)</sup>、前述のように凍結破砕に対しても用いられてきている。これは、石材表面から浸透する水を防ぐことで、内部の含水率を下げ、石材中でのアイスレンズ形成を軽減することが目的とされていた。石材中の水が外部から侵入していることが明らかであればこの手法は効果的であるが、撥水効果が維持される期間が長くとも数年であるため、継続的なメンテナンスを行って、撥水効果を維持する必要がある。また、石材の下部などから水を吸い上げている場合には、表面を撥水処理することは石材内部で水の凍結を生じさせるため逆効果である。さらに、常に湿潤状態を保っている石材の場合には、撥水性樹脂の定着が不可能なため、処理自体が困難となる。そこで、本研究では親水性樹脂を用い、石材の表面特性を変化させることで、

凍結破碎を軽減することを試みた。

親水性を持つ樹脂の利用については既に報告があるが<sup>9)</sup>、本研究では、そこで用いられたシラン系両親媒性樹脂 (ER-002)<sup>10,11)</sup>ではなく、親水性基のみで構成されるメチルセルロースを用いた。メチルセルロースは安価で汎用性の高い親水性樹脂であり、文化財の美術工芸品修復にも用いられている<sup>12)</sup>上、石材との反応性がないため、石材に親水性を付加する効果のみを持つ材料として今回用いることにした。また、メチルセルロースは分子量の選択を行いにくいER-002と異なり、多様な分子量の製品が入手可能である。市販されているメチルセルロースは1万程度から数十万程度までであるが、本研究では68000の分子量を採用した。分子量の大きすぎると造膜性があり物理的な要素を石材に加えることになり、分子量が小さすぎると水分移動により分子が拡散して効果が減じることが考えられる。さらに、あまり大きな分子量のものであると浸透性が下がるため、やや小さめの分子量である68000を採用した。

### 3. 煉瓦造建造物における凍結劣化

石造文化財の一つとして、いま特に注目されているのが煉瓦造建造物である。近年、近代の文化遺産の保存修復について検討が重ねられる機会が増えているが<sup>13)</sup>、これらの文化遺産を構成する材料には、従来の文化財には用いられていなかったものも含まれている。このような材料の一つとして煉瓦が挙げられている。煉瓦造建造物は我が国では主に江戸末期の開国以降、関東大震災までのごく限られた時期に集中して建設されている。従って、我が国においては煉瓦の使用そのものが時代性を持っており、煉瓦造建造物の保存には構造物としての観点だけでなく、煉瓦そのものの保存という観点も必要とされる。このような観点から煉瓦自体の保存に関する研究が行われている<sup>6,9)</sup>が、これらは主に塩類風化に対するものであった。今回、凍結破碎に対する試験を行うにあたっては、煉瓦を試験片として使用することで、近代の文化遺産の保存への適用を考慮した。実際に、日本における煉瓦造建造物は寒冷地に立地することも多く、群馬県の碓氷峠鉄道施設(写真1・2)や北海道の旭川皆工社など多くの煉瓦造建造物で、煉瓦の凍結破碎が見られている。大型構造物の多い近代の文化遺産では、外部環境の整備を行っていくことが多いため、樹脂処理による劣化軽減の検討は重要であろうと考えられる。



写真1 群馬県碓氷峠鉄道施設第六トンネル外景



写真2 群馬県碓氷峠鉄道施設第六トンネルに見られる凍結破碎

## 4. 実 験

前述したように、従来、石造文化財の凍結破碎に対して用いられてきたのは撥水性樹脂であった。本研究では、撥水性樹脂ではなく親水性樹脂を用いることで、湿潤状態の煉瓦造建築物においても施工可能な処理を検討した。具体的には、群馬県の碓氷峠鉄道施設における隧道<sup>14)</sup>のような、通年で煉瓦表面が湿潤している状態を念頭に試験を設定した。親水性樹脂は湿潤状態の石材にも問題なく施工できる。また、親水性樹脂で表面処理することで、表面部分の水の凝固点が低下するため、凍結が生じにくくなる。以上を踏まえて、以下のような実験方法を設定した。

### 4-1. 試験方法

試験方法はJIS A1435「建築用外壁材料の耐凍害性試験方法」における片面吸水凍結融解法に準じ、以下の方法で行った。

#### 4-1-1. 試験装置

株式会社エタック製 HIFLEX 恒温恒湿槽

#### 4-1-2. 試験片

試験片は、群馬県碓氷峠鉄道施設第六トンネル内に放置されていた煉瓦

を横半分に切断し、長さ約22cm、幅約10cm、厚さ約3cmの試験片を8個用意した。碓氷峠鉄道施設は、昭和31年に最終修理がなされて以来、煉瓦は持ち込まれていないと考えられるため、使用した煉瓦は、それ以前の製品と推定される。煉瓦は表面がやや黒く汚れており、横面にはモルタルが付着しているものもあったが、実際に施工する場合を想定し、除去せずにそのまま使用した。

試験中の樹脂処理はメチルセルロースを用いて以下のように行った。重量平均分子量68000(Aldrich製)のメチルセルロース1wt%水溶液を約5gずつ表面に刷毛で塗布した。水溶液は無色透明であり、施工後の試験片は、やや光沢を持つが、乾燥するにつれ目立たなくなる。

#### 4-1-3. 試験方法

- (1) 樹脂処理前の試験片を24時間水中に浸漬させた。
- (2) 試験片の3倍の面積の金属製の吸水用容器に、厚さ10mmとなるようフェルトを置き、水がフェルト上面から2～7mm下の水位となるように満たし、フェルト上に試験片を24時間静置した。
- (3) 試験片4個に樹脂処理を行った。
- (4) 凍結融解のサイクルは、10℃と-10℃の間を1日2周期で与え、30サイクルまで試験した。途中、現地(碓氷鉄道施設第六トンネル)の環境を参考に、5サイクルに一度、表面に約40mlの水を供し、水位の維持のために2～3サイクルに一度水を供給した。
- (5) 最終サイクル終了後、煉瓦表面および周囲に崩落した崩落片を回収し、一晚室温にて乾燥後、重量を測定した。

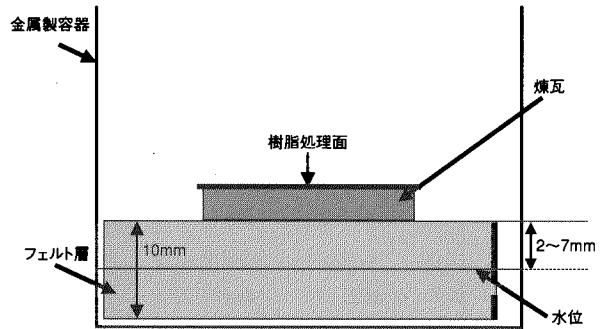


図1 試験装置

## 4-2. 試験結果

試験の評価は、目視と煉瓦から崩落した石材の重量により行った。試験後の崩落量とその内容を表1に示す。樹脂処理をした試験片の平均崩落量は1.47g、樹脂処理していない試験片の平均崩落量は3.21gであった。

目視でも、樹脂処理をしていない試験片では煉瓦表面が崩落していることが確認された(写真3)。さらに、煉瓦横面が層状の剥離をおこしている試験片も存在した。樹脂処理をした試験片では、処理を施した表面部分には目視で確認できる崩落は認められなかった。また、樹脂処理をした試験片の崩落の多くは、煉瓦部分ではなく、横面に付着していた樹脂処理していないモルタル部分であった。

表1 試験片からの崩落量

No.	樹脂処理	崩落量 (g)	崩壊物内容	崩壊物の大きさ*
1	+	0.74	モルタル、土	細かい
2	+	4.97	モルタル	中程度
3	+	0.02	土	細かい
4	+	0.14	土	細かい
5	-	2.09	モルタル	中程度
6	-	0.11	煉瓦、土	細かい
7	-	7.98	モルタル	大きい
8	-	2.67	煉瓦	大きい

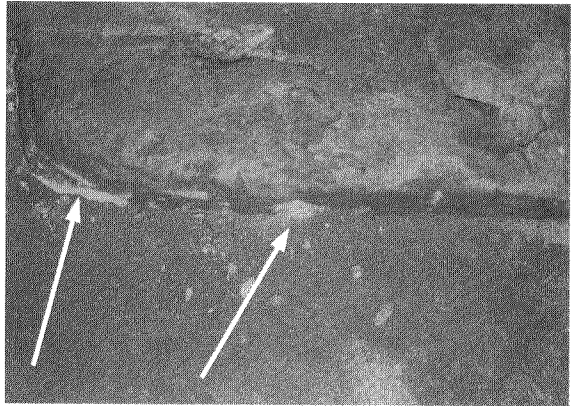


写真3 未処理の試験片から落ちた崩落

\*細かい…粒子径2~3mm程度  
 中程度…長径1cm以内  
 大きい…長径1cm以上

## 5. 考 察

実験の結果から、樹脂処理をしなかった試験片では、表面の崩落の他、横面の層状剥離が認められたが、樹脂処理をした試験片では凍結破砕による表面劣化は認められなかった。樹脂処理をした試験片での崩落は、そのほとんどが横面に付着していたモルタル部分であり、実際には煉瓦崩落量はほとんどないに等しいと思われる。また、崩落したモルタルの大きさも、未処理の試験片から崩落したものよりも小さいものが多い。これは、親水性樹脂の効果により、煉瓦表面の水分特性が変化した影響により生じたと考えられる。親水性の物質は、凝固点降下など水の凍結条件の変化に寄与することが知られており、本研究の結果でもこのような特性が関与していることは十分に考えられる。今回の試験では、煉瓦片一つ一つの誤差が大きいと思われることから、水分特性試験は行わず、試験片の数を複数にすることで、煉瓦特性の評価を行ったが、より詳細な検討のためには、水分特性試験を今後行うことも考慮すべきであろう。

従来の凍結破砕対策としての樹脂処理は、撥水剤が使われてきている<sup>8)</sup>。前述したように、建物外部からの水の侵入による凍結破砕の場合には、効果が認められることが多いが、撥水性樹脂は石材が乾燥していないと定着できず、処理が不可能となる。親水性樹脂は、石材の含水状態の多少にかかわらず施工が可能であり、常に湿潤状態の石材での対策として有用であろう。本報告で参考にした碓氷峠鉄道施設の隧道のように、外部環境の整備が困難で、かつ湿潤なために撥水剤の適用は不可能な場合の対策として検討される価値のある手法と思われる。

しかし、本報告ではあくまで、親水性樹脂利用の可能性について検討したのみであり、実際

に施工した場合にどのような現象が引き起こされるかは完全には把握できていない。施工終了後に、分子構造が固定される撥水剤とは異なり、今回使用したメチルセルロースは、水の移動により少しずつではあるが分子が拡散していくと考えられる。このことは、文化財に使用した場合、経年的にどのような変化が生じるか予測しきれないことを意味する。したがって実際に使用する際に、親水性を付加する樹脂がメチルセルロースが適当であるかどうかは、十分に検討する必要がある。

しかし、従来、樹脂処理が不可能であった湿潤状態の石材に対する樹脂処理の可能性は、親水性樹脂としてメチルセルロースを用いることで確認されたと考えられる。

## 謝 辞

本研究において、群馬県松井田町教育委員会社会教育課文化財係長萩原豊彦氏にご協力賜った。また、凍結劣化およびその試験方法については東京文化財研究所保存科学部物理研究室長石崎武志氏にご教示賜った。ここに記して御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 江本義理：総論，石造文化財の保存と修復，東京国立文化財研究所，1-8（1985）
- 2) 石崎武志：土の凍上性評価手法に関する研究，保存科学，40，22-34（2001）
- 3) 三浦定俊，福田正巳，西浦忠輝：合成樹脂による岩石の凍結破壊防止，石造文化財の保存と修復，東京国立文化財研究所，23-32（1985）
- 4) 財団法人文化財建造物保存技術協会：『重要文化財 旧日本郵船株式会社小樽支店保存修理工事報告書』73-78（1987）
- 5) 早川典子，川野邊渉：臼杵磨崖仏における樹脂処理試験，保存科学，40，69-74（2001）
- 6) 朽津信明，早川典子：文化財の保存を目的とした煉瓦の樹脂処理効果に関する研究，保存科学，40，35-46（2001）
- 7) 樋口清治：石造文化財の修復における合成樹脂の応用とその問題点，石造文化財の保存と修復，東京国立文化財研究所，121-128（1985）
- 8) 西浦忠輝：石の樹脂処理と塩類風化—シラン処理石材からの水の蒸発と塩結晶による破壊挙動—，石造文化財の保存と修復，東京国立文化財研究所，59-72（1985）
- 9) 早川典子，朽津信明：文化財保存を目的とした煉瓦の樹脂処理効果に関する研究—重要文化財旧下野煉化製造会社煉瓦窯における試み—，pp.198-199，日本文化財科学会第18回大会（2001）
- 10) 特願平3-42656(特許登録第2017368号)，遺跡・遺構の保存方法
- 11) 特願平3-42657(特許登録第1952994号)，遺跡・遺構の整備復元・保存方法
- 12) Hermann Kuhn, Cellulose ethers, Conservation and Restoration of Works of Art and Antiquities, Vol.1, Butterworths, pp.163, 1986
- 13) 東京国立文化財研究所監修：『未来につなぐ人類の技 産業遺産』，(1998)，(株)大河出版
- 14) アプト線老朽施設概調表，横川保線区，(1956)

キーワード：凍結破壊（frost damage）；親水性樹脂（hydrophilic resin）；れんが（brick）；  
保存処理（treatment）

# An Experiment against Frost Damage by Using Hydrophilic Resin

Noriko HAYAKAWA, Masayuki MORII, and Nobuaki KUCHITSU

In order to protect stone heritage against frost damage, treatment with silicone resin, which is water repellent, has been often used. However, this treatment can be done only on dry stone. It has not been successful against frost damage in water rich stone.

But in many cases of frost damage, the stone contains a great amount of water.

This is a report, on the treatment against frost damage using hydrophilic resin (methyl cellulose) to brick surface which is rich in water coated.

As a result, we found that frost damage was reduced on samples with hydrophilic resin. Thus, treatment with hydrophilic resin may be one of the conservation style for stone heritage whose environment is difficult to control.