

# 文化財保存用の接着剤およびコーティング剤の特性比較

中村 吉伸\* 福田 知由\*\* 上田 直幸\* 藤井 秀司\*

## Characteristic Comparison of Adhesives and Coating Agents for Preservation and Restoration of Cultural Properties

Yoshinobu NAKAMURA\*, Tomoyoshi FUKUDA\*\*, Naoyuki UEDA\* and Syuji FUJII\*

### [Abstract]

The characteristics of some adhesives and coating agents for the preservation and restoration of cultural properties as well as for the hardening of soil were investigated. Adhesives and coating agents included the one-pack humidity crosslinkable type epoxy resin, OH100, Nanorestore and Seven parma guard. The epoxy resin showed the lowest evaporation loss and the highest toughness of hardened resin. Wacker OH100 showed moderate permeability and solidification properties. Nanorestore never solidified the Toyoura standard sand with the main ingredient, silica. However, Nanorestore solidified calcium carbonate. Therefore, Nanorestore is suitable for the base rock layer of the mastaba of Idout, which contains a calcium carbonate component.

### [要旨]

文化財保存や土壌の固化に実績のある 1 液室温湿気硬化型エポキシ樹脂、Wacker OH100、Nanorestore、Seven Parma Guard の豊浦標準砂に対する浸透性や固化性等の特性を評価し、比較した。エポキシ樹脂は低揮発分で、固化物の強度が優れていた。OH100 は、浸透性、固化性が適度で最もバランスが良かった。Nanorestore は、シリカ主成分の豊浦標準砂には固化性を示さなかったが、炭酸カルシウムにはある程度の固化性を示した。炭酸カルシウム成分を含むイドウトのマスタバの岩盤層には効果が期待できる。

## 1 緒言

エジプトのカイロ近郊、サッカラの階段ピラミッドの近くにある「イドウトのマスタバ」の地下石室で発見された彩色壁画の保存・修復が行われている<sup>1-3</sup>。2011 年までに南面を除く壁画の剥ぎ取りとその裏面の補強、天井の岩盤の補強作業がほぼ終了している。また、南面の壁画はプラスター層が薄いため、剥ぎ取らずにそのまま保存・修復が行われる予定である。今後、壁画自身あるいは岩盤層の補強

---

\* 大阪工業大学工学部 (Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology, Japan)

\*\* 大阪工業大学工学研究科博士課程前期課程

(Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology, Japan)

に文化財保存に実績のある接着剤、コーティング剤が使用されるはずである<sup>4,5</sup>。これらには以下の特性が必要である。

- 1) 高浸透性
- 2) 高接着強度
- 3) 低溶剤、低水分（地下の石室のため）
- 4) 室温固化（加熱等が不要）
- 5) 耐久性
- 6) 耐カビ性
- 7) 通気性

本報告では、文化財の保存に実績のある接着剤、コーティング剤として石材強化剤「Wacker OH100」（シラン化合物）、「Nanorestore」（水酸化カルシウムの2-プロパノール分散溶液）、「Seven Parma Guard No. 5S」（水性浸透性吸水防止剤）の特性を上記の1）～4）の項目をメインに検討し、比較として既報で1）～4）の項目にある程度適していた1液室温湿気硬化型エポキシ樹脂を用いた。なお、本文中ではこれらをすべて接着剤と記した場合もある。

## 2 実験方法

### 2.1 材料

接着剤・コーティング剤として、1液室温湿気硬化型エポキシ樹脂（ユニエポ、コニシ㈱）、石材強化剤 OH100（Wacker）、Nanorestore（CTS）、Seven Parma Guard No. 5S（㈱セブンケミカル）の4種類を用いた。含浸性と固化性検討用の砂は、既報<sup>4</sup>と同様に豊浦標準砂（豊浦珪石鉱業㈱）を用いた。

Fig. 1 には、豊浦標準砂の光学顕微鏡写真を示した。サイズは  $100\ \mu\text{m}$  以上で比較的揃っており、主成分はシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）で約93%含まれている<sup>6</sup>。

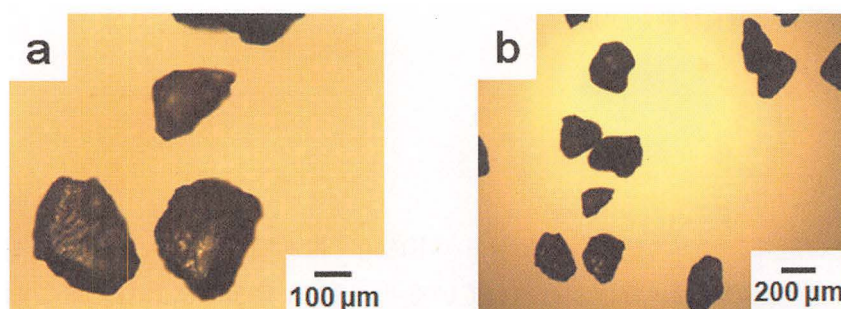


Fig. 1 Optical microscopic images of Toyoura standard sand  
(豊浦標準砂の光学顕微鏡写真)

### 2.2 標準砂への浸透性の評価

ポリプロピレン製の計量カップに豊浦標準砂約80gを加えると深さが約3cmになる。これに接着剤10gを加え、室温で20分放置後の浸透した深さを観察した。

### 2.3 標準砂の固化性の評価

ポリプロピレン製の計量カップに豊浦標準砂約 80g を秤量し、これに接着剤 10g を加えた。そのまま放置し、浸透した部分が固化するまでの日数と状態を観察した。

### 2.4 光学顕微鏡観察

砂の粒度を光学顕微鏡（顕微鏡デジタルシステム Moticam 2000、島津理化器械(株)）で観察した。

### 2.5 走査型電子顕微鏡観察

Nanorestore を乾燥させ、その粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-6301F、JOEL）で観察した。

### 2.6 フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）

砂と KBr を混合し、これを FT-IR 装置（IRPrestige 21、(株)島津製作所）を用い、分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 50 回で測定を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 浸透性

Fig. 2 には、標準砂に対する浸透性の結果を示した。20 分でカップの底まで達した場合「○」、途中までの場合「△」、添加時と変化がない場合を「×」とした。OH100 および Nanorestore が優れた浸透性を示し、Seven Parma Guard とエポキシ樹脂はこれらより低かった。見かけの粘度は 4 種の中でエポキシ樹脂が明らかに高かったが、他の 3 種は同等であったにもかかわらず Seven Parma Guard の浸透性が低かったのは、砂への濡れ性が影響したものと考えられる。

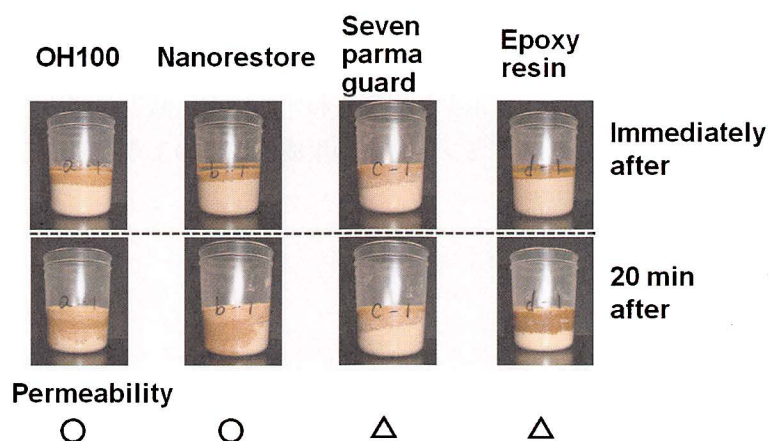


Fig. 2 Permeability of adhesives to Toyoura standard sand  
(各種接着剤の豊浦標準砂への浸透性)

### 3.2 固化性

Fig. 3には、標準砂に対する固化性の結果を示した。強靱な固化物が得られた場合「○」、固化物が得られたが手で力を加えると割れる場合「△」、まったく固化しなかった場合を「×」とした。エポキシ樹脂は非常に強靱な固化物が得られ、落としても割れないほどであった。OH100 および Seven Parma Guard は固化したが、エポキシ樹脂の場合と比べると脆かった。Nanorestore はまったく固化しなかった。また、固化までの日数は、エポキシ樹脂と OH100 が 2～3 日で、Seven Parma Guard は 6～7 日とこれらより長かった。Nanorestore は溶剤が蒸発するまでに 2～3 日を要した。3.1 の浸透性の結果と合わせて考えると、OH100 が浸透性と固化性のバランスが最もよかった。

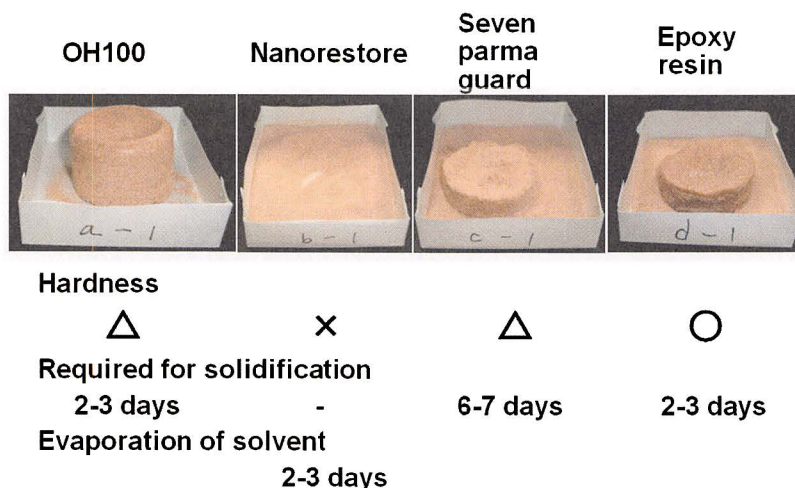
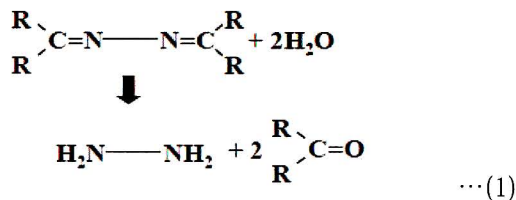


Fig. 3 Solidification of adhesive and Toyoura standard sand mixtures  
(接着剤と豊浦標準砂の混合物の固化性)

### 3.3 蒸発による重量減少

Fig. 4には、標準砂と接着剤の混合物（8/1、w/w）の放置による重量減少を示した。6時間までの重量減少は Nanorestore > Seven Parma Guard > OH100 > エポキシ樹脂であった。Nanorestore は、約 0.5% 濃度の水酸化カルシウムの 2-プロパノール分散溶液のために 2-プロパノールが大量に蒸発したために重量減少が最も大きかった。エポキシ樹脂もわずかに重量減少が認められた。

このエポキシ樹脂中のケチミンからのアミン硬化剤の生成は以下のように起こる<sup>7</sup>。



硬化剤がエポキシ樹脂中でケチミンとして存在しているために、保存中や施工時には反応しないが、

空気中の水分を吸収してケチミンの加水分解反応が起こってアミン硬化剤が生成し、これがエポキシ樹脂を硬化させる。Fig. 4 で見られるわずかの重量減少は、ケチミンの加水分解反応でのケトンの生成によるものである。

### 3.4 接着剤・コーティング剤の効果

以上の結果から、OH100 が浸透性、固化性、揮発分の面で最もバランスのとれた接着剤である。文化財保存では、石材の補修に用いられており<sup>8</sup>、たとえば奈良県於美阿志神社十三重石塔の修理がある<sup>9</sup>。



Fig. 4 Evaporation loss of adhesive and Toyoura standard sand mixtures  
(接着剤と豊浦標準砂の混合物の蒸発による減量)

1 液室温湿気硬化型エポキシ樹脂は揮発分で優れる。固化後の強度が最も高いが、固化された部分とその他の部分の硬度の差が著しく大きくなる場合はデメリットになる。ただし、反応性希釈剤の添加で強度特性のコントロールは可能であり、この検討も行っている。この1液室温湿気硬化型エポキシ樹脂は、土木・建築分野では土壌の固化に実績がある。エポキシ樹脂は、硬化物の強度のメリットを活かして文化財保存では木材の欠損部の補修から石材の接着まで広く用いられている<sup>10</sup>。元興寺極楽坊の五重小塔の木材欠損部の補修<sup>11</sup>、長崎県の眼鏡橋の修理<sup>9, 10</sup>、薬師寺月光菩薩の首の接着、原爆ドームの補修等多くの例がある。遺構表面と同類の土壌を混合した「擬土」、「擬岩」を用いて整形・補填する手法もある。

Seven Parma Guard は、浸透性、固化性ともに中程度であった。(株)セブンケミカルの仕様書<sup>12</sup>によると建築物への耐水コーティングの前処理として下地への雨水浸透を簡易的に抑えるために塗布される(水性浸透性吸水防止剤)。したがって、土壌を撥水性にしてある程度固める効果があるものと考えられる。

Nanorestore は、浸透性に優れるものの標準砂に対する固化性はまったくなかった。水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) の約 0.5% 濃度の 2-プロパノール分散溶液であり、水酸化カルシウムは以下のように反応して炭酸カルシウムになる<sup>13-15</sup>。

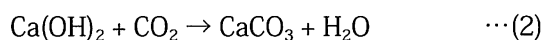




Fig. 5 には、乾燥後の Nanorestore の SEM 写真を示した。数十から数百 nm の微細な炭酸カルシウム粒子が見られる。FT-IR 測定の結果、乾燥後は炭酸カルシウムに変化していた。

Nanorestore は、壁画面に直接塗布されてこの微細な炭酸カルシウム粒子が経年劣化によるクラックを埋め、耐水性や耐塩害性を高める効果が多く報告されている<sup>13-15</sup>。

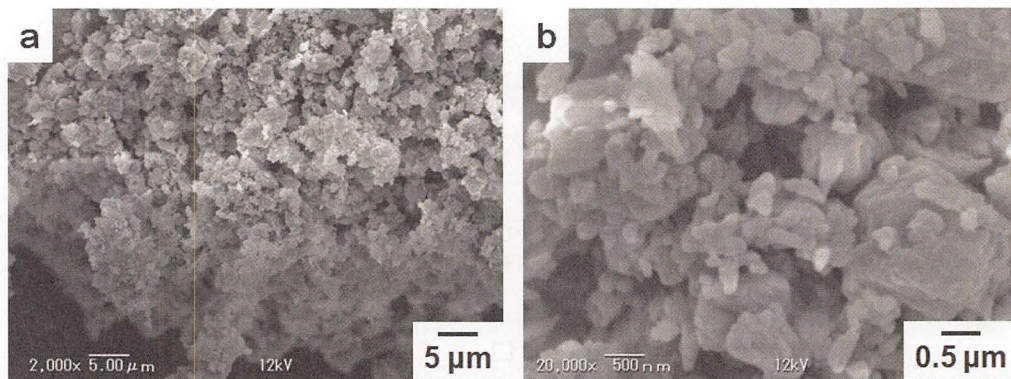


Fig. 5 SEM images of dried Nanorestore  
(乾燥後の Nanorestore の SEM 写真)



Fig. 6 Solidification of Nanorestore and CaCO<sub>3</sub> mixture  
(Nanorestore と CaCO<sub>3</sub> の混合物の固化性)

つまり、水酸化カルシウムや炭酸カルシウムを主成分とする壁面のプラスター層に対しては、接着する効果があると考えられる。

この可能性を検討するために Nanorestore と炭酸カルシウムを混合して固化性を検討した。

Fig. 6 には、炭酸カルシウム（平均粒子径：約 3 µ m）と Nanorestore の混合物（25/10、w/w）の乾燥後の写真を示した。手で触ると容易に解れるもののケーキ状になっていた。つまり、炭酸カルシウムに対してはある程度の固化性を示した。豊浦標準砂は、上述のように約 93% がシリカ (SiO<sub>2</sub>) であり、このために固化性を示さなかった。

ところで、サッカラのイドウトのmastabaの岩盤層は、壁の上部は「泥灰岩層」と呼ばれる黄緑色をした頁岩、灰色の粘土質石灰岩、緑がかった泥灰土などが層状に重なった非常に脆弱な地層で、下部は比較的均質な「粘土質石灰岩」層である。この上部層の方が崩落の危険性がより高い<sup>1</sup>。

Fig. 7には、サッカラのイドウトのmastaba近くにある階段ピラミッドの採石場跡といわれる遺跡付近から微量採取した砂の光学顕微鏡写真 (b) を、豊浦標準砂 (a) と比較して示した。豊浦標準砂と比較してその1次粒子は極めて微細である。

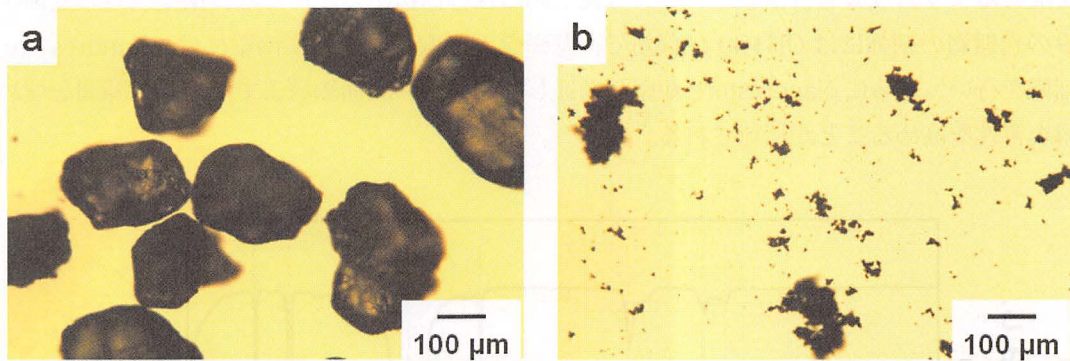


Fig. 7 Optical microscopic images of Toyoura standard sand (a) and the sand obtained at the quarry of Step Pyramid in Saqqara (b)

(豊浦標準砂 (a) とサッカラの階段ピラミッドの採石場で採取した砂 (b) の光学顕微鏡写真)

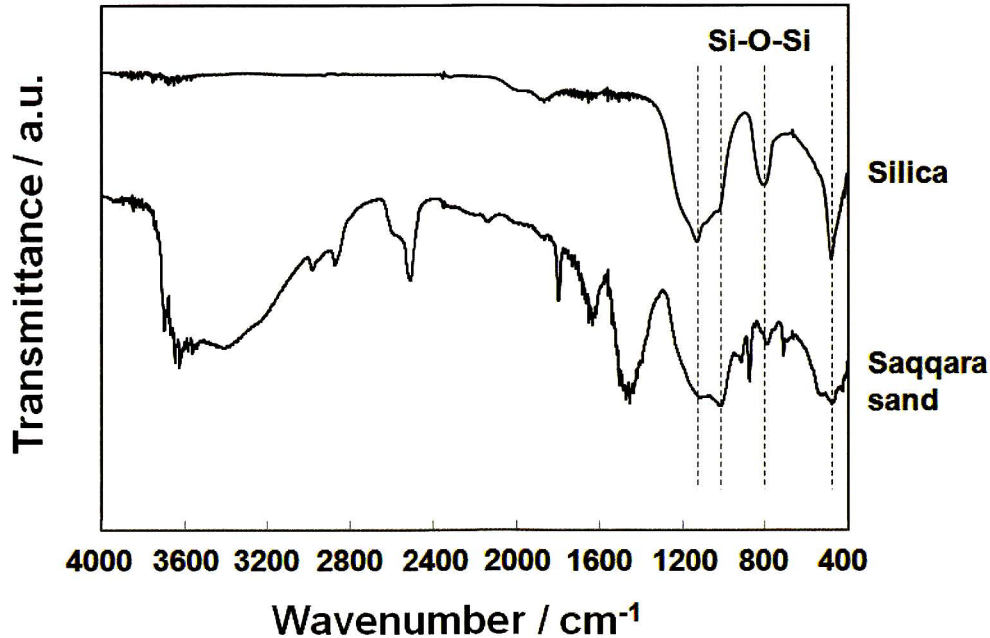


Fig. 8 Comparison of FT-IR of Silica and the sand obtained at the quarry of Step Pyramid in Saqqara (シリカとサッカラの階段ピラミッドの採石場で採取した砂のFT-IRの比較)

Fig. 8には、イドウトのmastaba近くにある階段ピラミッドの採石場跡といわれる遺跡付近から微量採取した砂のFT-IRチャートをシリカと比較して示した。破線で示した吸収は、シロキサン結合 (Si-

O-Si) に基づくものである。つまり、イドウトのマスタバ付近の砂には、シリカ成分が含まれていることを示している。

Fig. 9 には、同じ FT-IR チャートを炭酸カルシウムと比較して示した。破線で示した吸収は、炭酸カルシウムに特徴的に見られるものである。つまり、イドウトのマスタバ付近の砂には、上述の岩石の種類からも予想されるように、炭酸カルシウム成分も含まれていることを示している。

以上の結果から、イドウトのマスタバ付近の砂は、今回の豊浦標準砂より微細でシリカ成分だけでなく炭酸カルシウム成分も含まれている。今後壁画の保存修復に当たっては、南壁以外の壁画を剥ぎ取り済みの岩盤層の補強には OH100 が有効で、壁画を剥ぎ取らずに残す南壁には、Nanorestore で壁画面の補修を行い、さらに Nanorestore が壁面を通して岩盤層の表面領域まで浸透して隙間を埋め、耐水性や耐塩害性を高めることが期待される。

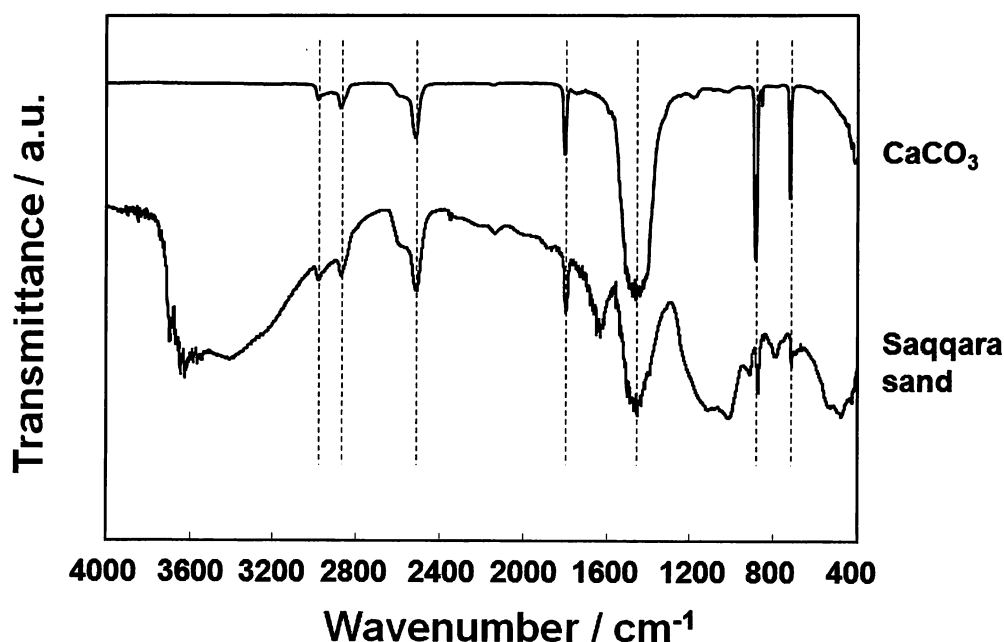


Fig. 9 Comparison of FT-IR of  $\text{CaCO}_3$  and the sand obtained at the quarry of Step Pyramid in Saqqara  
( $\text{CaCO}_3$  とサッカラの階段ピラミッドの採石場で採取した砂の FT-IR の比較)

#### 4 結言

文化財保存や土壌の固化に実績のある 1 液室温湿気硬化型エポキシ樹脂、OH100、Nanorestore、Seven Parma Guard の豊浦標準砂に対する浸透性や固化性等の特性を評価し、比較した。以下の結果が得られた。

- 1) 1 液室温湿気硬化型エポキシ樹脂は低揮発分であり、固化物の強度が優れていた。
- 2) OH100 は、浸透性、固化性が適度で最もバランスが良かった。
- 3) Nanorestore は、シリカ主成分の豊浦標準砂には固化性を示さなかったが、炭酸カルシウムにはある程度固化性を示した。炭酸カルシウム成分を含むイドウトのマスタバの岩盤層には効果が期待できる。



- 4) イドウトのマスタバの岩盤層の補強には OH100 が有効で、壁画を剥ぎ取らずに残す南壁には、Nanorestore で壁画面の補修を行い、さらに Nanorestore が壁面を通して岩盤層の表面領域まで浸透して耐水性や耐塩害性を高めることが期待される。

## 文献

- 1) 国際シンポジウム報告書、『エジプトの壁画保存と日本の貢献』、2007 年 6 月、関西大学。
- 2) 『セマウイ・メヌ』、第 1 号（関西大学文化財保存修復研究拠点）(2009)。
- 3) 『セマウイ・メヌ』、第 2 号（関西大学文化財保存修復研究拠点）(2010)。
- 4) 中村吉伸、『セマウイ・メヌ』、1、121 (2009)。
- 5) 中村吉伸、伊東慶子、今村圭吾、加藤陽介、西田祐詞、『セマウイ・メヌ』、2、111 (2010)。
- 6) 豊浦珪石鋳業(株)ホームページ、<http://www4.ocn.ne.jp/~toyoura/product.htm>
- 7) 安達良光、松田光司、『塗料の研究』、132、65 (1999)。
- 8) 川本耕三、『日本接着学会誌』、45、184 (2009)。
- 9) 竹之内裕、川野邊渉、『保存科学』、37、99 (1998)。
- 10) 川本耕三、『日本接着学会誌』、45、184 (2009)。
- 11) 岩崎友吉、樋口清治、奈良県文化財保存事務所、『国宝元興寺極楽坊五重小塔修理工事報告書』、59、(1968)。
- 12) ゼブンチタニック仕様書、(株)セブンケミカル、<http://www.seven-chemical.co.jp/products/seven-s/>
- 13) P. López-Arce, L. S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M. E. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo, and R. Fort, *Materials Characterization*, **61**, 168 (2010).
- 14) P. López-Arce, L. S. Gomez-Villalba, S. Martínez-Ramírez, M. Álvarez de Buergo, and R. Fort, *Powder Technology*, **205**, 263 (2011).
- 15) S. D. Gregorio, CeROArt, Hors-série (2010). <http://ceroart.revues.org/1716>

謝辞：エポキシ樹脂接着剤を提供して頂きましたコニシ(株)に心から感謝します。また、(株)セブンケミカルには、Seven Parma Guard No. 5S を提供して頂きました。御礼申し上げます。

本研究は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 20 年度～平成 24 年度）」によって行われた。