

文化財修復処置に関するワークショップ
- モジュラー・クリーニング・プログラムの利用について -

Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Modular Cleaning Program Workshop -



独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所

Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

独立行政法人国立美術館 国立アートリサーチセンター

Independent Administrative Institution National Museum of Art
National Center for Art Research

文化財修復処置に関するワークショップ - モジュラー・クリーニング・プログラムの利用について -

Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Modular Cleaning Program Workshop -



本報告書は、国立アートリサーチセンターと東京文化財研究所が令和5年10月25日～10月27日に開催した「文化財修復処置に関するワークショップ - モジュラー・クリーニング・プログラムの利用について -」の内容を編集したものです。

This is the proceeding of Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property - Modular Cleaning Program Workshop - held by the National Center for Art Research and Tokyo National Research Institute of Cultural Properties on October 25th - 27th 2023.

独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所

Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

独立行政法人国立美術館 国立アートリサーチセンター

Independent Administrative Institution National Museum of Art
National Center for Art Research

はじめに

令和5（2023）年10月25～27日、東京文化財研究所にて「文化財修復処置に関するワークショップーモジュラー・クリーニング・プログラムの利用についてー」を開催しました。講師には、世界的に活躍されているアメリカ人絵画保存修復家クリス・スタヴロウディス氏をお迎えしました。海外の講師を招聘しての「文化財修復処置に関するワークショップ」は第4回を迎えた今回、初めて国立アトリサーチセンターと東京文化財研究所による共催で行われました。

東京文化財研究所は独立行政法人国立文化財機構に所属し、文化財の保存修復に貢献する研究を長年にわたり推進してきており、本事業の他にも保存修復に関するワークショップや研修事業を開催しています。一方、同年春に発足した国立アトリサーチセンターは独立行政法人国立美術館に所属し、美術館・研究機関だけでなく社会の様々な形でアートの振興や社会的価値を向上させるセンターを目指しています。これら2つの組織の連携により、文化財保存修復の研修を充実させ新たな発信ができるようになったことは大変意義深く、文化財分野における更に多くの関係者に情報をお届けすることが可能になりました。この専門家向けのワークショップが終了した翌日、10月28日には、東京国立近代美術館にてNCARレクチャー001「近現代美術の保存修復ージャクソン・ポロック作品の事例からー」も開催し、一般の方々に向けて保存修復の取り組みについてお伝えすることができました。

クリス・スタヴロウディス氏が開発したモジュラー・クリーニング・プログラムは、作品のクリーニングに使用する溶媒の配合をコンピューターでプログラム化し、導き出した最適なクリーニング材料と方法を選択する手法であり、保存修復家がクリーニングを行う際の有効なツールになっています。2019年に開催した第1回目の「文化財修復処置に関するワークショップ」におけるパオロ・クレモネージ氏による「ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法」で得られた基礎知識の上に、モジュラー・クリーニング・プログラムに関する知識と技術をさらに発展させることができました。

今回、アジアに初めてスタヴロウディス先生をお招きし、モジュラー・クリーニング・プログラムに関するワークショップを開催できたことは大変光栄でした。本報告書は、当日の講義資料に補足資料を追加してワークショップの記録をまとめました。本報告書を、日本における保存修復の発展に少しでもお役立て頂けましたら幸甚です。

令和7年2月14日

独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所
独立行政法人国立美術館 国立アトリサーチセンター

目次

はじめに	3
【講義】	
1. 緒言および理論	8
1-1. モジュラー・クリーニング・プログラム (MCP) とは	8
1-2. 単純化したクリーニング理論	9
1-3. 水溶性理論	12
1-3-a. 水 - さまざまな形態	12
1-3-b. 水分子の解離と pH	14
1-3-c. 水中での分子の解離	15
1-3-d. 緩衝液	16
1-3-e. イオン強度と導電率	20
1-3-f. キレート剤	21
1-3-g. 界面活性剤	28
1-3-h. 増粘剤とゲル	32
1-4. 水系クリーニングシステム - 5つの直交成分	34
2. MCP を用いた水系クリーニング I	36
2-1. 最初のロジックツリーと MCP の開発	36
2-2. MCP 概要	37
2-2-a. データベース	37
2-2-b. 5つの直交成分と水系クリーニング	40
2-3. クリーニング試験	41
2-4. テクニカルサポート	47
3. MCP を用いた水系クリーニング II - 水を調整する他の方法	48
3-1. 共溶媒	51
3-2. 酵素	52
3-3. イオン強度と浸透圧	54
3-4. 絵具表面の導電率と pH 測定	57
4. 溶媒と Solvent gel (有機溶媒を用いた粘性溶液)	59
4-1. 溶解度理論のシンプルな考え方	59
4-2. 分子内力の成分 - 分散力・双極子力・水素結合力	61
4-3. ハンセン溶解度空間	63
4-4. MCP で溶媒を扱う	64
4-5. 共沸混合物	71
4-6. Solvent gel (有機溶媒を用いた粘性溶液)	76

5. 油と水をまとめ合わせるエマルジョン	78
5-1. エマルジョンとは	78
5-2. 従来型エマルジョン	79
5-3. ポリマー系安定化エマルジョン I – Pemulen™ TR-2 とキサンタンガム	80
5-4. MCP でエマルジョンを作る	83
5-5. pH 調整水による除去	85
5-6. ポリマー系安定化エマルジョン II – 信越化学 KSG 製品	85
5-7. ポリマー系安定化エマルジョンの除去	88
5-8. マイクロエマルジョン	89
5-8-a. エマルジョンの分類	89
5-8-b. O/W 型マイクロエマルジョン	89
5-8-c. Dewetting	90
5-8-d. W/O 型マイクロエマルジョン	97
5-8-e. 残留物の除去	99
5-8-f. 最終的考察	99
6. 保存修復におけるシリコーン系溶媒	100
7. アクリル絵画表面のクリーニング	108
7-1. アクリル絵具とは	108
7-2. アクリルエマルジョンの乾き方	109
7-3. 界面活性剤について	110
7-4. アクリル画表面のクリーニング	111
【実 践】	
1. 試薬の取扱いについて	118
2. MCP 溶液の調製方法	120
2-1. 水溶性構成要素	120
2-1-a. pH 緩衝液	120
2-1-b. キレート剤	120
2-1-c. 界面活性剤	122
2-1-d. ゲル化剤	123
2-1-e. pH と導電率を調整した水	124
2-2. Pemulen™ TR-2 を用いたエマルジョンの処方	126
2-2-a. 2% ゲル濃縮物	126
2-2-b. 1% 希釈溶液	126
2-2-c. エマルジョンの調製	126
2-3. 防腐剤	126
2-4. 221 ゲルシート	127
2-5. 錆除去剤	128

3. 実践の記録	129
3-1. 紙・写真	129
3-2. 布	138
3-3. 油彩画	143
3-4. ブロンズ	146
3-5. 石膏・大理石	150
3-6. 木彫漆箔	154

【資料】

1. 英語スライド	156
2. ワークショップ概要	
「モジュラー・クリーニング・プログラム：4日間にわたる研修の第一印象とその後の導入について」	230
(和訳)	
3. 試薬リスト	238
4. 実験用具リスト	239
5. 参考文献・動画	240
編集後記	242

モジュラー・クリーニング・プログラムー緒言および理論ー
Modular Cleaning Program — Introduction and Theory —

クリス・スタヴロウディス / Chris STAVROUDIS

【 講 義 】

1. 緒言および理論

1-1. モジュラー・クリーニング・プログラム (MCP) とは

モジュラー・クリーニング・プログラム (以下MCP) は、FileMaker Proというソフトを用いて構築されたコンピューター・データベースである。MCPは複数の概念的な独立構成要素から成り、22の関連テーブルに分かれている。(図 1-01)

MCP は、一連の独立構成要素 (モジュール) を用い、それらを混合し、より繊細なクリーニング方法とその場で試作、試験できるアプローチ方法である。重要なことは、これは方法論であり、クリーニングシステムを構築するために用いられる一連の独立構成要素を使用して、より効率的で、より優れたクリーニングを実現できることだ。

私達は 20 年程 MCP について研究を続けているが、まだまだ課題がある。(図 1-02~04)

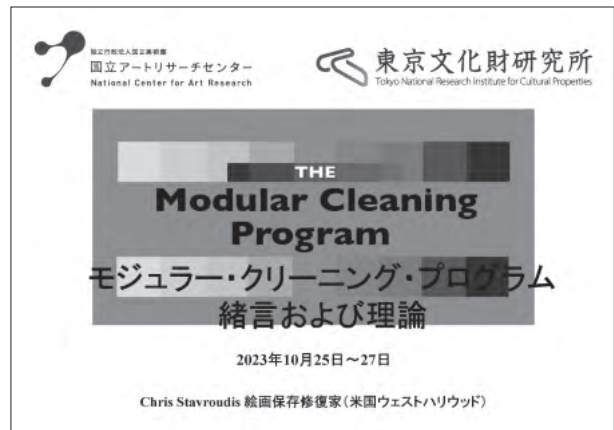


図 1-01



図 1-02

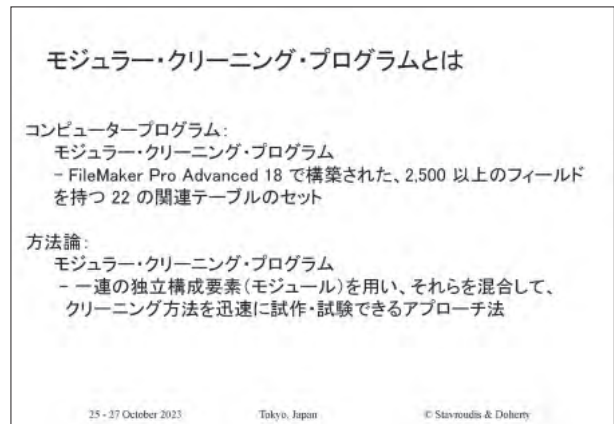


図 1-03

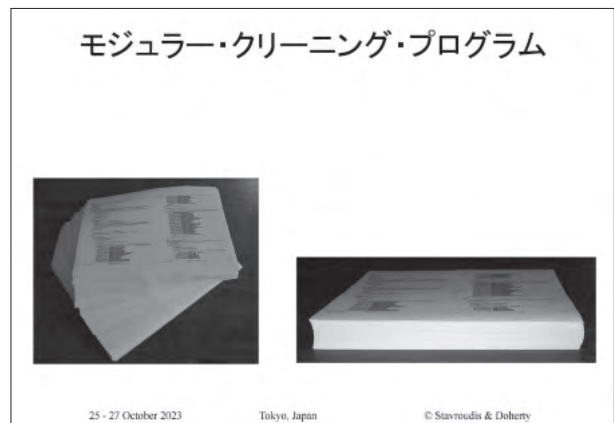


図 1-04

MCPを使用する主な理由は、より繊細で精密なクリーニングを行うためである。より繊細なクリーニングとは、より多くの選択肢を試験・評価し、その中から最適なクリーニング方法を選択することであるが、MCPは、機能するクリーニングシステムの周辺にあるすべての変数(選択肢)を調べて、よりよく機能する方法を見つけることができる。

MCPは、クリーニングシステムをどのように変化させるかについて、自分の頭の中に概念的な見取図を構築するのに役立つ。ただし、データベースは決して提案をしない、つまり、選択し決定するのは常に保存修復家である。

(図1-05)

1-2. 単純化したクリーニング理論

溶媒理論や溶解度理論など複雑な理論と計算はコンピューターに任せることとして、クリーニング理論を簡略化して考えてみる。(図1-06)

MCPの中のデータは、基本原理や化学的、物理定数などに基づいており、私個人の意見や、Paolo Cremonesi、Richard Wolbersの意見ではない。例えば、酸/塩基解離定数、三次元のハンセン溶解度パラメータ、共沸に関するデータや界面活性剤のパラメータもMCPのデータベースに入っており、マイクロエマルション相図の理解にも役立つ。

私の概念では、クリーニングを行う対象箇所には常に2つの層、つまり除去したい層と保存したい層がある。これらの層はそれぞれ複数の層で構成されていることがあり、その場合は層をさらに分解して考える必要がある。

なぜモジュラー・クリーニング・プログラムなのか

より繊細なクリーニング:

- ・より多くのクリーニングの選択肢を試験し、評価する
- ・最適なクリーニング方法を選択する

クリーニング方法を考える上での補助的役割:

- ・保存修復家が試験の次の工程を計画する際の手助けをする
- ・ただし、どのようにクリーニングするか、次に何を試験するかを、保存修復家に対して提案をすることはない

25 - 27 October 2023

Tokyo, Japan

© Stavroudis & Doherty

図1-05

クリーニング:理論

単純化すると

25 - 27 October 2023

Tokyo, Japan

© Stavroudis & Doherty

図1-06

なぜ理論を単純化して考えるのか

クリーニング方法を考案しようとする場合:

- ・あまり厳密でない経年劣化モデルと溶解度理論が有用

溶解度理論はすぐに複雑になる:

- ・溶媒理論に関わる次元は3次元以上ある - 人はデータを表やグラフのような2次元で視覚化する傾向がある
- ・イオン平衡に必要な計算は何ページにもなる
- ・界面活性剤理論は複雑なのに不十分 - 保存修復にあてはめても、実際のところ、うまくいかない。この理論は鉱物油と水を中心に構築されている

2023年10月25日~27日 日本、東京 © Stavroudis & Doherty

図1-07

『バカでもわかる絵画クリーニング入門』ではない

手間のかかる仕事はコンピューターに任せましょう:

コンピューターは数字の山を扱うのが人より得意

- ・基本原理(酸/塩基解離定数、溶液中のイオン強度)に基づく水溶液化学の計算
- ・ハンセン溶解度パラメータに基づく計算
- ・マイクロエマルション相図のグラフ化
- ・上記のすべてのパラメータと共沸混合物データ、溶解度・界面活性剤パラメータを集計

25 - 27 October 2023

Tokyo, Japan

© Stavroudis & Doherty

図1-08

例えば、古典的な油彩画の場合、油絵具の層の上にワニス層がある。劣化が進んだワニス層は、3層に分解できる。空気に触れて最も酸化が進んだ最表層と、絵具とワニス層が接する界面、そしてそれ以外の中間部分。加えて、最上層には汚れが溜まっているかもしれない。このような場合は、何層目までが除去したい層になるのかを考えなければならぬ。(図1-09)

複数の層について理解し、クリーニング方法を探求すること、つまり目標は、それぞれの層に分けて除去(または保存)できるかということである。クリーニングを計画する際には、常に様々な化学薬品を使って試験することで、できる限り多くの層に分けて対応することを心がけている。そして、各段階で作品を観察して、「十分なのか、もっと先に進むのか」を判断する。(図1-10)

この2つの層はあくまで概念であって、実際には層として判断できない場合もある。例えば、大理石から錆の染みを除去する場合や、布についた染みを除去する場合は層という考え方はできない。(図1-11)

保存修復家が行うクリーニング方法の探求、つまり溶媒試験ではワニスの種類は特定できないが、その層の性質を理解し、除去するために使用すべき薬品がわかる。それはある意味、科学分析では得られない重要な情報だといえる。

経年劣化した古典的な油彩画の例に戻ると、ワニス層を取り除くために、レジンスープ(resin soap 樹脂石鹼)が有効かもしれない。予想に反してレジンスープに反応しない場合は、ワニス層が塗られてからあまり時間が経っていないのか、あるいは他に原因があると判断できる。例えば、油のようなものがワニスに混ぜられていて、レジンスープの作用を妨げている場合などである。(図1-12)

作品に使用された有機物質の経年劣化をもたらす原因を簡略化して考えてみると、酸化、黄変、架橋、高分子鎖の切断が挙げられる。これらの反応は悪いことだけでなく、酸化や架橋などは、油絵具の乾燥においても起こる反応である。(図1-13)

クリーニングが必要な美術作品を単純化して観察する

(少なくとも)2層の物質:

- 保存したい層から除去したい層が必ずある

例:

- 油絵具の層から経年劣化したワニスを除去する
- これらの構造はそれぞれ、複数の層からなっている可能性がある
- クリーニングの各段階を以下のように分けてみてください:
除去したい層
保存したい層

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-09

2層? - そんなに単純ではない...

例:

明確な層として塗布されたものではない層構造を見つける

経年劣化したワニス層の酸化した表面は、ワニス層本体の残りの部分(除去または保存される)とは別の層(除去または保存される)と考えることができる

できるだけ多数の層として分けることを試みる:

クリーニングの繊細さと感度を上げるために、可能な限り対象に即したクリーニングを計画するよう努めている。たとえ一層の一部分であろうと、ひとつひとつの層を申し分のない精度で剥がせるようにしたい

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-10

2層? - そんなに単純ではない...

おそらく層でさえないかもしれない:

- 大理石の基材から錆のシミをとる
- 布からシミをとる

分析は層の確認に役立つ:

- 分析を用いると、層の特徴を明らかにすることができる
- しかし...

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-11

2層? - そんなに単純ではない...

発想を逆に考えてみると:

クリーニング方法を用いて層構造を探る

- 層を特定するものではない
- 層の有無を証明するものではない
- クリーニング条件の微調整時に使用する思考モデルが得られる

例:

クリーニング方法を決定するために絵画にテストをする際に、ワニス層が樹脂石鹼に反応することがあるかもしれない。これは、最近塗布されたワニス層ではないかもしれない、という疑いを裏付ける。なぜなら、樹脂石鹼に反応するくらいまで表面が酸化しているからである。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-12

例① 酸化 (模式図 II)

有機化合物の酸化が起こると、図のように、アルコールを形成し、さらに酸化が進むとアルデヒドまたはケトンと変化し、さらにカルボン酸へと進む。

(劣化の初期段階においては、クリーニングを) 穏やかな溶媒から始めることができるが、経年劣化 (アルコール → アルデヒドやケトン → カルボン酸) するにつれて極性が高くなることから、より強い (極性の高い) 溶媒を使う必要が出てくる。そして通常のクリーニングで使う溶媒への溶解度が非常に低い物質を除去する最終段階においては、非常に強い溶媒を使わなければならない。(図 1-14)

しかし、この劣化した物質 (除去したい物質) は、「水」のpHを高くするなどの工夫で水に溶かすことができる。つまり水をクリーニング溶媒としてとらえ、水の性質を変化させることで物質を水溶性とし、除去することができる。

例: 酸化してカルボン酸を表面に持つ絵具層

絵具層に影響を与えず表面をクリーニングしたい場合には、pHを低く (酸性) にする必要がある。つまりカルボン酸を-COOHの状態に保つことで、水への溶解性を低く保つ。

除去したい対象がワニス表面の時は、pHの高い溶液を用いる。カルボン酸 (-COOH) をカルボキシイオン (-COO-) に変化させることで (酸化劣化した) 物質を水溶性にすることができる。

このように、水のpHを変化させることで、水と相互作用させることができるため、水を常に特異的なクリーニング溶液として用いることができる。(図 1-15)

例② 黄変 (模式図 III)

黄変を示す概念図は重要である。

黄変は、不飽和結合 (二重結合) の蓄積または酸化により生じる。光にさらされることで劣化が進み、二重結合が形成される。二重結合と単結合が交互に存在し、ジグザク構造をとる。それは青い光を吸収し (つまり私達には黄色く見える)、その層の黄変を引き起こす。このジグザクは図のように環状に近い構造になる、つまり芳香環と近い構造であるから、黄変した物質の可溶化には芳香族性の溶媒が用いられる。(図 1-16)

有機物質の経年劣化 (概略)

美術作品中の有機物質の経年劣化をもたらすもの:

- 酸化 - 層への酸素の付加
- 黄変 - 層内の二重結合の蓄積
- 架橋 - 層を形成している分子の分子サイズが大きくなる
- 鎖切断 - ポリマーの分子サイズが小さくなる

酸化、黄変、架橋は層の溶解性を低下させる

- 良い - 油絵具の層が乾く場合
- 良くない - ワニス層が黄変する場合

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-13

有機物質の経年劣化 (単純化した模式図) II

酸化:

有機分子の酸化は、アルコールからアルデヒドへ、ケトンからカルボン酸へと進む

$$C \rightarrow C-OH \rightarrow C=O \rightarrow COOH$$

つまり、このことが表面上で起こると想像できる:

このため、経年劣化し酸化した物質を溶解するには、より極性の高い溶媒が必要となる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-14

酸性

アルカリ性

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-15

有機材料の経年劣化 (単純化した模式図) III

黄変:

- 有機化合物中の不飽和炭素結合の蓄積が原因

$$-C-C-C-C-C-C- \rightarrow -C-C=C-C-C-C- \rightarrow -C=C-C=C-C-C-$$

あるいは、酸化とともに起こる

$$-C-C-C-C- \rightarrow -C-C=C-C- \rightarrow -C-C=C-C=O$$

このため、黄変した物質を可溶化するために芳香族含有量の高い溶媒が用いられる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-16

芳香族性の溶媒が、その黄変した表面に入り込むきっかけとなるかもしれないと考えると、ベンゼン環とアルコール基を持つベンジルアルコールは芳香族とアルコールとしての能力があり、水（水溶性クリーニングシステム）に少し加えるだけで、黄変物質を水に取り込む手助けをしてくれる利点がある。よってベンジルアルコールをクリーニングシステムの構成成分として検討するのは良いかもしれない。

一方で、除去したくない黄色い箇所がある場合は、芳香族性を持つ溶媒は避けるべきだろう。（図 1-17）

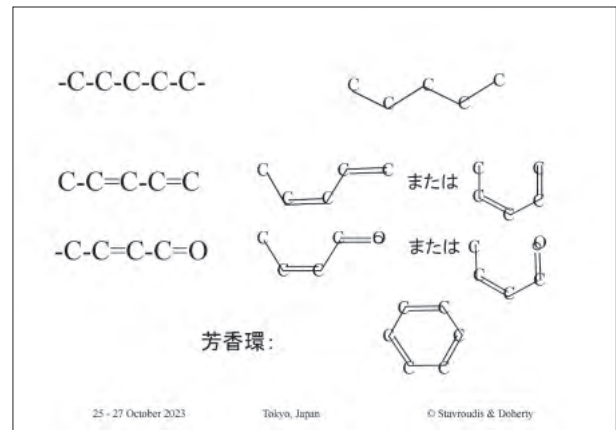


図 1-17

1-3. 水溶性理論

1-3-a. 水-さまざまな形態

水を溶媒として考える。水の分子は小さな分子であることから、理論上は室温では気体であるべきだが、実際は分子同士が水素結合で結びついているため液体として存在する。（図 1-18, 19）

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-18

水
非常に特別な溶媒

- その分子量に基づくと気体であるべき
- 凍ると膨張する(非常に奇妙)

これは、水の水素結合が非常に強いからである

- 供与体であり受容体である
- 凍ると膨張する

液体の場合、固体の場合より結晶内の水素結合で分子の距離が近距離に保たれるから

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-19

蒸留水、脱イオン水、逆浸透水など様々な種類があるが詳細については図 1-20~28に記載する。（図 1-20~28）

水 - さまざまな形態:

純水:

- 蒸留水
- 脱イオン水 (DI水)
- 逆浸透水 (RO水)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-20

蒸留水

- 水を加熱沸騰させ、水蒸気(スチーム)を凝縮させることによって精製する
- 不純物であるミネラル(塩類)は蒸発せず、蒸気中に運ばれない。水蒸気が凝縮して液体に戻ると、純水となる
- 水の沸騰にはエネルギーが要る。蒸気から水を凝縮するには、蒸気を冷却しなければならない(より多くのエネルギーすなわち水の浪費)。エネルギー効率が悪い
- 有機物質の中には、水と一緒に沸騰したり凝縮したりするものもあるが、適切に設計すれば、そのようなことは起こらない
- 最古の精製システム。生物物質(バクテリア、ウイルス)や有毒塩(ヒ素、鉛など)を除去する

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-21

脱イオン水

イオン交換樹脂:

正に帯電したイオンをH⁺イオン、負に帯電したイオンをOH⁻イオンに置き換える。最終的な結果は、添加された[H⁺]と[OH⁻]が等しくなり、互いに中和されるということ。

2023年10月25日~27日 日本, 東京 © Stavroudis & Doherty

図 1-25

蒸留水

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-22

逆浸透水 (RO水)

- 半透膜を用い、水道水側から純水側へ非常に小さな水分子だけを通過させる
- 浸透圧効果を用いて水を純水化する
通常は、浸透圧によって純水は水道水側に引き込まれるが、浸透圧を超える圧力をかけることによって水道水側から純水側に押し出すという逆転現象が起こる
- 硬水側の濃度はあまり高くなれないので、水の浪費度が大きい。膜は高価、海水の脱塩に使用される
- 一度確立すれば、最も費用対効果の高い純水化の手段

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-26

蒸留水

2023年10月25日~27日 日本, 東京 © Stavroudis & Doherty

図 1-23

浸透

2023年10月25日~27日 日本, 東京 © Stavroudis & Doherty

図 1-27

脱イオン水 (DI水)

- 水を2本のイオン交換カラムに通して精製する
- 一方のカラムは陽イオンを水素イオンに交換
- 他のカラムは陰イオンを水酸化物イオンに交換
- 水素イオンと水酸化物イオンの濃度は等しく、互いに中和する
- イオン交換樹脂を作るにはエネルギーと石油が必要だが、一度作ってしまえば、酸や塩基の溶液でクリーニングすることで樹脂を再生できる。大量生産するには高価
- 導電率をチェックしない限り、カラムの故障はわからない
- 非イオン性物質はカラムを通過できる(イオン交換カラムに入れる前に水をろ過して微粒子や有機物を除去する必要がある)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-24

逆浸透

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-28

空気中の純水

- 空気中のCO₂濃度は約0.04%
- 水に溶ける

$$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

(炭酸 炭酸水素イオン 炭酸イオン)

- pH 5.5未満
- pH 3.7 ソーダボトル内

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-29

水は空気中の二酸化炭素を吸収するので、pHが下がり酸性となる。また、紙を専門とする保存修復家は水酸化カルシウムの水溶液を使用するが、水に溶解しているカルシウムイオンは非常に低い濃度であることをここに示す。(図 1-29, 30)

1-3-b. 水分子の解離とpH

水はH₂Oの形で安定した分子として存在しているが、ごく一部分が水素イオン (H⁺) と水酸化物イオン (OH⁻) に解離する。水の解離が平衡状態に達していれば、

$$\text{平衡定数 } K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$$

で表される。

25℃における水の解離定数は

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol/L である (非常に小さい)。}$$

(図 1-31)

化学では0の羅列を避けるため、p という表記を使用し非常に小さい値を表記する。例えばpHは、水素イオン濃度[H⁺]の逆数の常用対数 (-log₁₀)、pH = -log₁₀[H⁺] で表される。(図 1-32)

水中では水素イオンと水酸化物イオンが存在し、水中に他に何も無い場合、水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度は互いに等しいと考える。水素イオンの濃度は (1×10)⁻⁷ にて、pH = -log₁₀[H⁺]つまりpH=7、純水のpHは7である。pHの値が低いほど酸性でpHの値が高いほどアルカリ性である。(図 1-33)

石灰水

- 水と大理石チップ
- 空気中のCO₂と平衡状態の水 (炭酸)
- 酸はCaCO₃を溶かす
- 最終的にpH = 8.27
- [Ca⁺⁺] = 0.00047Mすなわち0.47mM
- 0.94 g/L CaCO₃
- 0.094%

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-30

水

- 酸素は電気的陰性度が非常に高いので、水分子は解離できる

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

- 水素イオンと水酸化物イオンの濃度[H⁺]と[OH⁻]は、熱力学的平衡定数によって結びつけられる

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-31

水 II

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

“p” という表記

- “p” = -log₁₀[濃度]
- pH = -log₁₀[H⁺]
- pOH = -log₁₀[OH⁻]
- pK_w = -log₁₀ K_w
- pH + pOH = pK_w = 14

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-32

水 III

中性の水では:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

- 純水 (中性の水) のpHは7
- pHが低いほど酸性 ([H⁺]濃度が高い)
- pHが高いほど塩基性

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-33

1-3-c. 水中での分子の解離

水に強酸を加えると分子は完全に解離する。例えば水に塩化水素を加えると水素イオンと塩化物イオンに100%解離する。(図 1-34)

一方で、弱酸と弱塩基の場合は水中で完全には解離せず、例えば酢酸は水中で常に下記の酢酸分子の状態、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{H}^+]$ の形で存在する。

アンモニアは $[\text{NH}_4\text{OH}]$ と、 $[\text{NH}_4^+] + [\text{OH}^-]$ の形で存在する。

この割合を示すのが酸解離定数 K_a (図 1-35中の式)である。

酸解離定数 pK_a とは：酸の強さ（水素イオンの解離しやすさ）を定量的に表した指標の1つ。酸の強さは水溶液中での解離のしやすさで決まるが、この解離のしやすさを表す値が酸解離定数 (K_a) であり、 pK_a は溶媒や温度の条件が定まれば、酸に固有の値をとる。

図中の式では酸をHAで表しており、その解離平衡は図の式のように表され、酸解離定数 K_a が計算できる。水素イオンを放出しやすい強酸は $[\text{H}^+]$ が大きくなるので K_a の値は大きくなり、逆に弱酸は小さくなる。

酸解離定数についてもpHと同じく、 K_a の逆数の対数を pK_a で表す。

$$pK_a = -\log K_a$$

この式より、 pK_a が低い程強い酸といえる。

(図 1-35, 36)

いくつかの物質の K_a と pK_a 値を一覧に示す。すべてMCPデータ内に入力されている。(図 1-37)

強酸&強塩基

- 強酸および強塩基
- 100%解離

$$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$$

$$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-34

弱酸&弱塩基

- 弱酸および弱塩基
- 解離度は100%未満

$$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^- \text{ (酢酸)}$$

$$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \text{ (水酸化アンモニウム)}$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \text{ (水)}$$

酸解離定数

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-35

弱酸および弱塩基 II

- 弱酸または弱塩基の溶液には、解離イオンと帯電していない分子が常に存在する。
 - 相対的な比率は、分子の K_a と溶液のpHの両方に基づいている。
 - すべて 酸解離定数 K_a によって予測

酸解離定数

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

溶液pH ← 解離イオンの濃度

← 非荷電分子の濃度

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-36

弱酸&弱塩基 II

酸または塩基	K_a	pK_a
酢酸	1.75×10^{-5}	4.757
水酸化アンモニウム	5.70×10^{-10}	9.244
炭酸 (CO_2)	4.45×10^{-7} 4.69×10^{-11}	6.352 10.329
Tris (トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン)	8.41×10^{-9}	8.075
トリエタノールアミン (TEA)	1.73×10^{-8}	7.762

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-37

1-3-d. 緩衝液

酢酸イオン濃度と酢酸濃度が等しい時、つまり50%の分子が電離している時、右辺の分母と分子は1に近づき、 $\log 1 = 0$ であるから、pHは pK_a に等しくなる。一般的に、弱酸あるいは弱塩基の pK_a は緩衝領域中心のpHを示す。

(図 1-38)

代表的な緩衝液としてMESの例：MESの $pK_a = 6.270$ (MESの緩衝領域の中心は6.270) (図 1-39)

緩衝液 (バッファー) とは、酸あるいはアルカリの添加によるpHの変化を和らげる作用 (緩衝作用) を有する溶液のこと。多くは弱酸とその塩もしくは弱塩基とその塩の混合溶液である。例として、酢酸緩衝液 (酢酸と酢酸ナトリウム)、クエン酸緩衝液 (クエン酸とクエン酸ナトリウム) などがある。

酢酸 (CH_3COOH) のような弱酸が水に溶けると、一部が電離して、酢酸イオン (CH_3COO^-) と水素イオン (H^+) を生成し平衡状態になる。



このように電解質分子の一部が電離して平衡状態になることを電離平衡という。電離平衡の平衡定数を電離定数という。上の電離平衡の電離定数を表す式は下のようになる。

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (\text{図 1-40} \sim 44)$$

酸の場合、酸解離定数 K_a はそれぞれの酸に固有の定数で、pHと同じく、 K_a の逆数の対数を pK_a で表す。

$$pK_a = -\log K_a$$

この式より、酸が強いほど pK_a は小さい値をとる。

クリーニングを行う際の責任は保存修復家にあり、私たちがpH 7の洗浄液でクリーニングしたい時、洗浄液のpHは7に保持しなければならない。このため (クリーニングシステムのpHを制御するため) に緩衝液を用いる。

緩衝液を選択する際には使用可能なpH範囲を把握する。例えば酢酸緩衝液の使用可能なpH範囲は3.7から5.6である。

緩衝液

- 弱酸および弱塩基
 - 酸型[HA]と塩基型[A⁻]の混合物

酸型と塩基型の濃度が等しいとき、すなわち[HA] = [A⁻]のとき

$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \times [HA]}{[HA]} = [H^+]$$

すなわち $pK_a = pH$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-38

MES

2-[N-モルホリノ]エタンスルホン酸一水和物

$$K_a = \frac{[H^+] \times [MES]}{[H-MES]} = 5.37 \times 10^{-7}$$

すなわち $pK_a = 6.270$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-39

シーソー

シーソー

- Teeter-Totter
- Wippe (ドイツ語)
- Tape-cul (フランス語)
- Keinulauta (フィンランド語)
- Wipwap (オランダ語)
- Balansoar (ルーマニア語)
- Sobe-e-desce (ポルトガル語)
- Gongorra (ブラジルのポルトガル語)
- 跷跷板 (中国語)

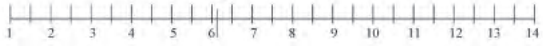


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-40

シーソーの喩え

- 支点は溶液のpH (三角形)
- シーソー板は緩衝範囲を示す
- シーソーの中心は pK_a
- どのpHでもシーソーは水平でなければならない

$$[H-MES] = [MES]$$


MES: $pK_a = 6.270$; 緩衝範囲は約5.2 - 7.2

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-41

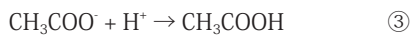
例：酢酸緩衝液による緩衝作用

酢酸は水溶液中で完全に電離せず以下の①のような平衡状態になる。一方、酢酸ナトリウムは水溶液中で②のようにほぼ完全に電離する。

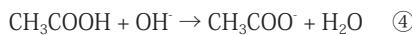
よって、酢酸緩衝液中では CH_3COOH と CH_3COO^- が共存している。



この溶液に酸 (H^+) を加えても酢酸イオン (CH_3COO^-) が H^+ を受け取るため、pHの変化はほとんど生じない。



塩基 (OH^-) を加えても、酢酸が (OH^-) を中和するためpHの変化はほとんど起こらない。



(図 1-37)

シーソーの仕組み：

緩衝作用についてシーソーを例に考えてみる。図中の三角形の支点はpH、シーソー板は緩衝範囲、シーソーの中心は pK_a を示す。

例：MES緩衝液 ($\text{pK}_a=6.270$ 、緩衝範囲5.2 - 7.2)

注) MESとは2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid (2-モルホリノエタンスルホン酸) の略称。

例えば溶液のpHが2や11の時は、三角形の支点(溶液のpH)はシーソー板の下には無い(板が地面に置かれ、シーソーとして遊べない)。緩衝作用が働いている時、三角形の支点がシーソー板の水平を保つよう左右に動く。(図 1-40~44)

シーソーを水平に保つには、より多くの [H-MES] 型が存在する必要がある。この数値 [H-MES] : [MES] = 85% : 15% もMCPで計算され、プログラム上で確認できる。(図 1-45)

水酸化ナトリウムもしくは水酸化アンモニウム希釈液の調製時、これらを水に加えると、pHはすぐに11、12に上昇する。

緩衝液 (MES) 中に加えた場合は、[H-MES] の一部を脱プロトン化 [MES] するが、シーソーの水平を保つ

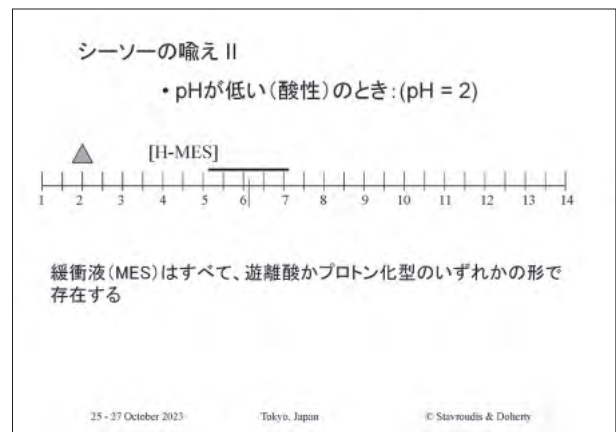


図 1-42

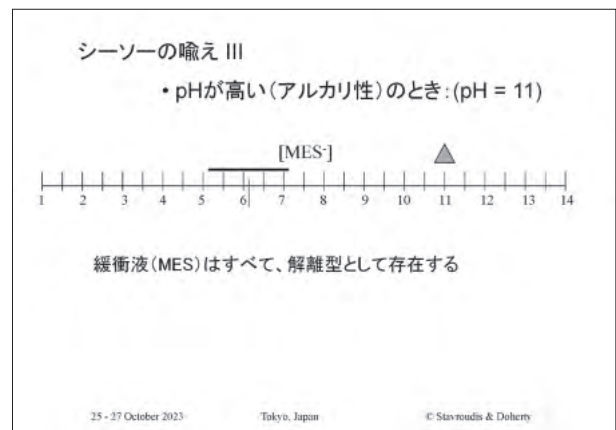


図 1-43

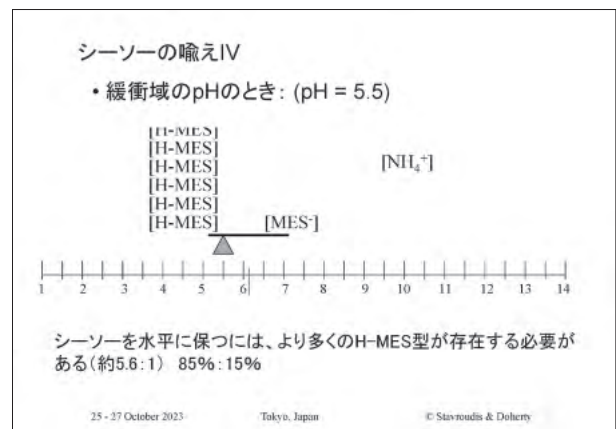


図 1-44

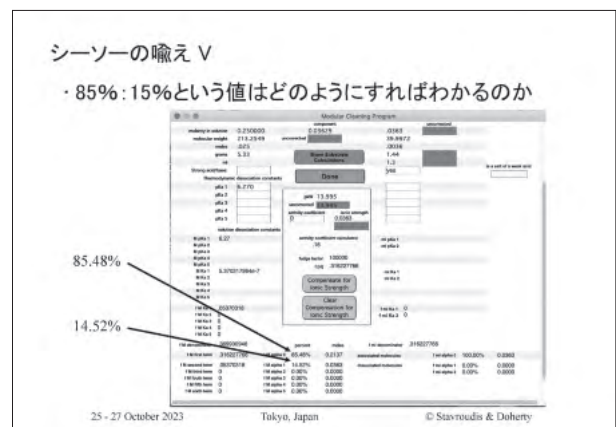


図 1-45

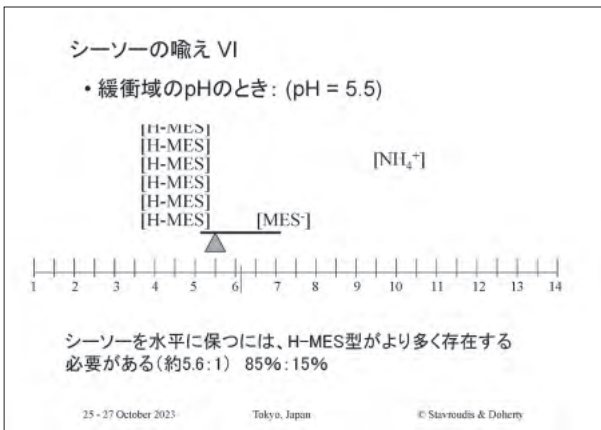


図 1-46

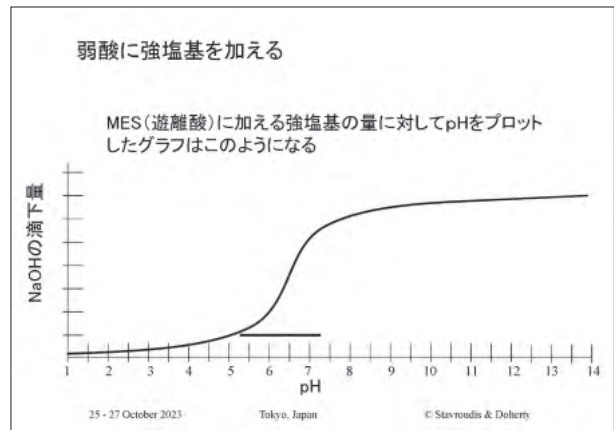


図 1-48

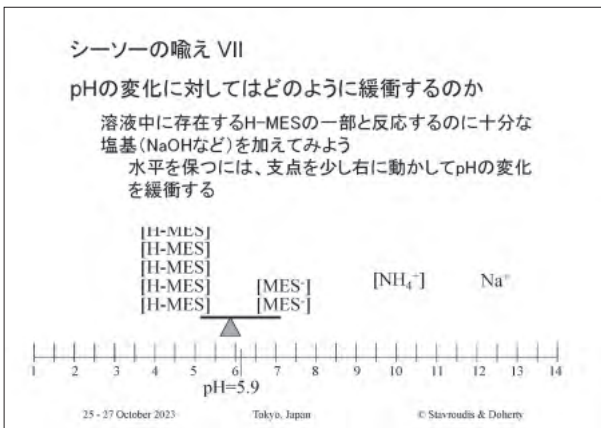


図 1-47

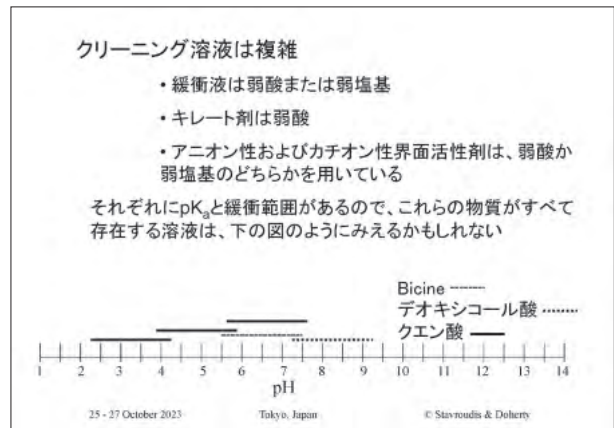


図 1-49

たまま支点（図中の三角＝pH）を右側に動かすことができ、pH 5.5から5.9にわずかに変化するのみである。

水酸化ナトリウムまたは水酸化アンモニウムをさらに滴下していくとpH 7.4（シーソーの端）までは徐々に上がっていく。これを超える時、1滴さらに添加するとpH 11 - 12に急激にあがる。（図 1-46, 47）

MES水溶液は非常に酸性でpH 2.5 - 3.5を示す。グラフはMES水溶液に強塩基を加えた際のpH変化を示した。中和点付近では滴下した酸や塩基の水溶液1滴がpHに与える影響が大きく、pHが大きく変化する。（図 1-48）

クリーニング溶液は非常に複雑である。各緩衝液はそれぞれ緩衝範囲がある。

Bicine、デオキシコール酸、クエン酸の三種類の物質が入った代表的なクリーニング溶液中に水酸化ナトリウムを滴下すると、図に示したようなカーブを描くグラフが得られる。クリーニングに使用する溶液は複雑なので、常に溶液のpHを測定することが重要である。（図 1-49~51）

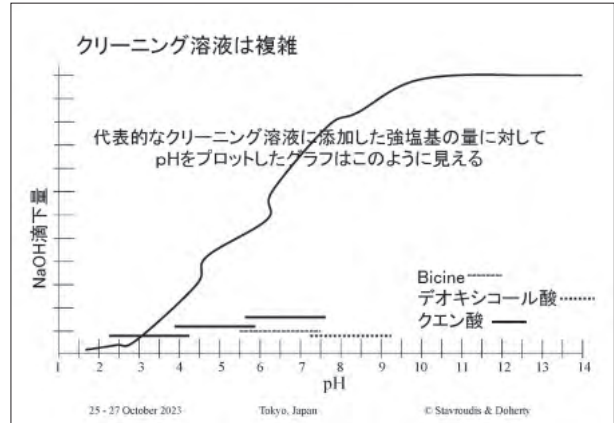


図 1-50

図 1-51

pHについて追記

- 弱酸と弱塩基を混合するとどうなるか
- 弱酸と弱塩基の両方が揮発性の場合、どうなるか
- pH調整水に用いられる酢酸と水酸化アンモニウムの混合物
 - pHの調節
 - イオン強度の調節
 - 蒸発時に残留物が無い

2023年10月25日～27日 日本、東京 © Stavroudis & Doherty

図 1-52

【補足：図 1-48、図 1-50のグラフでは横軸にpH、縦軸にNaOH滴下量を示しているが、通常の実験で用いる滴定曲線は滴下量を横軸に、pHを縦軸にとりグラフを描く。

下記参考サイトの資料中に滴定曲線の例が掲載されている。https://www.metrohm.com/content/dam/metrohm/ja_jp/documents/titration/TI_tekiteinyuumon_ver3.pdf】

pH調整水：

弱酸と弱塩基を混合すると、シーソーが2つ存在する。

ここでは酢酸（弱酸）と水酸化アンモニウム（弱塩基）を混合して「pH調整水」を調製する。酢酸と水酸化アンモニウムの量をコントロールすることで、pHと導電率の調節が可能である。そして、pH調整水は蒸発する際に残留物が無い。（図 1-53）

このpH調整水の溶液中には、pH 4.75を中心とするシーソーが1つ、pH 9.25を中心とするシーソーが1つ存在する。

例えば図 1-54の三角形の位置は溶液のpHが6.5の場合を示している。シーソーの仕組みは働いてないが溶液のpHは作業として安全なpH範囲内なので、シーソーは考えなくてもよい。

一方で、図 1-55、図 1-56のように木片が支点の上に乗っているときは緩衝作用が働く。

油彩画のように油を媒剤とする絵具に対して、一般的に安全なpHの範囲は5.5から8.5なので、このpH調整水はセーフティーネットのように働く。つまり、pHの急激な変化は、このpH調整水により抑えられている。

（図 1-54～56）

pH調整水

- 以下の希釈混合物
 - 水酸化アンモニウム
 - 酢酸
 - （酸は塩基を中和/塩基は酸を中和）
 - （1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 約0.05% → 2 Lの水に1 mLの酢酸）
 - （6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 約0.6% → 170 mLの水に1 mLの酢酸）

酢酸: $pK_a = 4.756$; 緩衝範囲約3.8 - 5.6
水酸化アンモニウム: $pK_b = 9.25$; 緩衝範囲約8.3 - 10.1

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-53

pH調整水 II

溶液pHが6.5のときには、クリーニングシステムは緩衝されていない

... しかし、緩衝する必要がないので、それほど懸念することではない

酢酸: $pK_a = 4.756$; 緩衝範囲約3.8 - 5.6
水酸化アンモニウム: $pK_b = 9.25$; 緩衝範囲約8.3 - 10.1

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-54

pH調整水 III

溶液pHが5.5のとき、クリーニングシステムは緩衝されている

酢酸: $pK_a = 4.756$; 緩衝範囲約3.8 - 5.6
水酸化アンモニウム: $pK_b = 9.25$; 緩衝範囲約8.3 - 10.1

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-55

pH調整水 IV

溶液pHが8.5のとき、クリーニングシステムは緩衝されている

酢酸: $pK_a = 4.756$; 緩衝範囲約3.8 - 5.6
水酸化アンモニウム: $pK_b = 9.25$; 緩衝範囲約8.3 - 10.1

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-56

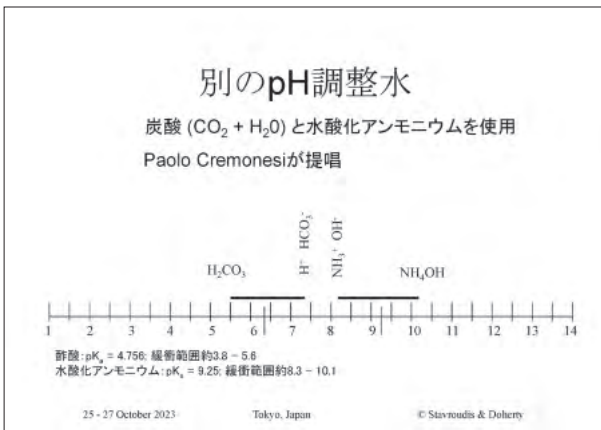


図 1-57

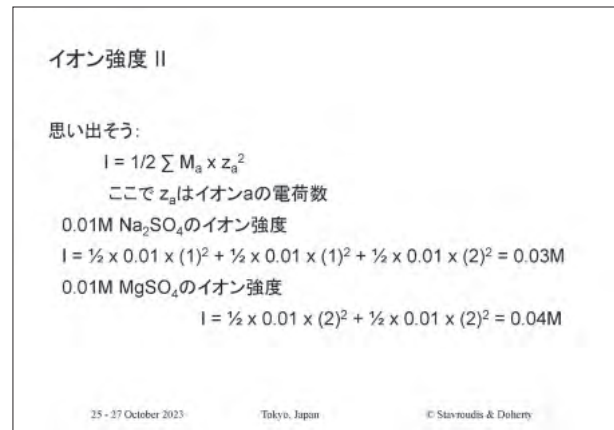


図 1-59

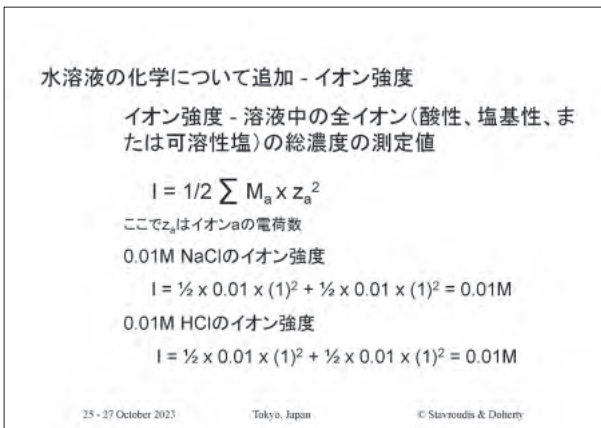


図 1-58



図 1-60

Paolo Cremonesiは水酸化アンモニウムと炭酸を水に溶かしたpH調整水を提案している。(図 1-57)

1-3-e. イオン強度と導電率

イオン強度とは、溶液中の全イオン濃度の測定値であり、図の式を用いて計算される。水中のイオン数を実際にカウントすることはできないため、導電率を測定する。用いられる単位はcmまたはmあたりのジーメンズ (S/cm、S/m)。【補足：本報告書では、μS/cmを単位として使用】

このイオン強度は解離定数の値に影響され、導電率に関係する。イオン強度が上がると、導電率も上がる。但し、溶液の導電率は濃度やイオンの大きさ（動きやすさ）も影響するため必ずしもイオン量に比例するわけではない。

(図 1-58~61)

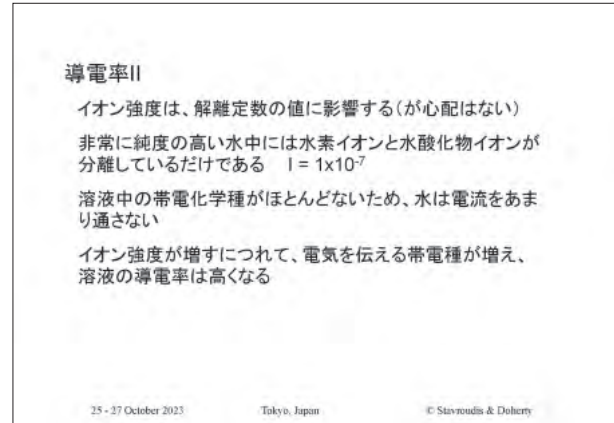


図 1-61

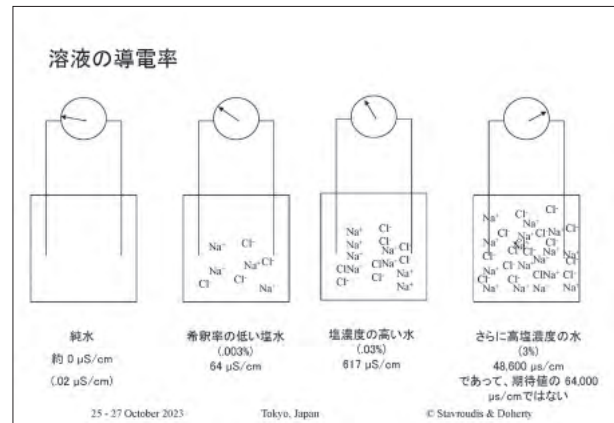


図 1-62

イオン強度と導電率

溶液	イオン強度	導電率
0.01M NaCl	0.01M	1,185 $\mu\text{S}/\text{cm}$
0.01M HCl	0.01M	4,118 $\mu\text{S}/\text{cm}$

・イオン強度と導電率との関係は単純ではないが、導電率は非常に簡単に測定できる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-63

イオンが水中に全くない場合、導電率は0となるが、水に少し塩を加えると、電極間で電流を運ぶイオンが存在するようになり、塩をさらに加えると導電率は高くなる。

導電率の上がり方は直線的ではなく曲線を描く。例えば図 1-62に示した0.003%に希釈した塩水の導電率は64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、その1,000倍の3%塩水の導電率は64,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ にはならず、実際の導電率は48,600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である。

pH調整水を作る際に、12,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水から始めて6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水にしたい場合、同じ量の水で1 : 1に希釈したいと思うかもしれないが、実際にはより多くの水を加える。(図 1-62~64)

1-3-f. キレート剤

水の性質、とりわけ、pHを制御する時には緩衝液を使用するが、水でできるもう1つのことに、キレート剤の添加が挙げられる。(図 1-65)

図 1-62のように、キレート剤は分子構造のケージの中に金属イオンを取り込む(配位結合、金属錯体)ことで、不溶性の塩を溶解性を向上させ水に取り込むことができる。

キレート剤の例として、クエン酸、EDTA、DTPAなどが挙げられる。図中にそれぞれの特徴を示す。(図 1-66)

例：EDTAは脱プロトン化し、塩基性条件下では窒素原子と酸素原子の電子対と金属イオンの電子対とで相互作用する。

金属イオンから放出された電子対とキレート剤の電子対がうまく収まるほど、金属イオンはキレート剤のケージの中により強く捕捉される。この捕捉強度はキレート生成定数によって示される。(図 1-67, 68)

イオン強度と導電率 II

- ・導電率は、イオン強度だけでなく、溶液中のイオンの移動度も測定
- ・大きなイオンは、小さなイオンよりも「渋滞に巻き込まれ」やすい
- ・溶液中のイオン種の濃度が増すにつれて、「渋滞量」が増え、溶液の導電率は期待したほど上昇しない

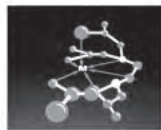
25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-64

水溶液の化学 さらに知っておくべきこと

キレート剤

- ・クエン酸
- ・EDTA
- ・DTPA

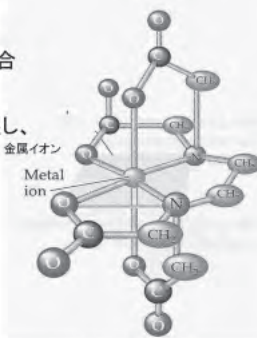


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-65

キレート剤 II

- ・官能基を複数持つ弱酸
- ・金属イオンに強く配位結合する
- ・不溶性金属イオンを捕捉し、水溶性にする
 - ・良い - 汚れ
 - ・良くない - 顔料

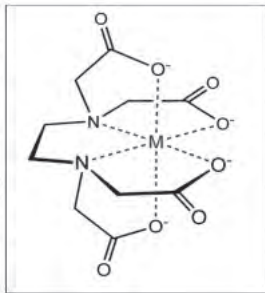


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-66

キレート剤 III

- ・EDTA: エチレンジアミン四酢酸 - ここでは脱プロトン化(高い溶液 pHで)
- ・配位結合 - 金属イオンの6つの電子雲と、酸素と窒素の孤立電子対間が重なり合い共有している
- ・キレート分子の残りの部分は水溶性で、金属イオンを水へ取り込むことを可能にする

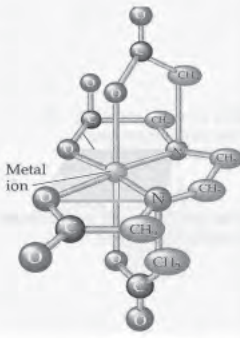


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-67

キレート剤 IV

- イオンの軌道の形状と、キレート剤によって作られるケージに金属イオンがどれだけうまく収まるかで、キレート剤分子にイオンがどれだけ強く保持されるかが決まる
- 金属イオンへの結合強度はキレート生成定数によって決まる



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty


図 1-68

キレート剤 V

クエン酸/クエン酸イオン

金属イオン錯体を作るにはクエン酸イオンが2個必要

- ほとんどの金属イオンのキレート生成定数は、EDTAほど高くない
- アンモニア(水酸化アンモニウム)で中和したクエン酸を用いることは、最終溶液のpHによって、クエン酸アンモニウム、クエン酸ジアンモニウム、またはクエン酸トリアンモニウムを用いることと同じ



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-69

キレート剤の pK_a 値は MCP に入力されている。

図 1-69, 70 にクエン酸、DTPA の構造を示す。

クエン酸は pH によって、クエン酸、一塩基性クエン酸塩、二塩基性クエン酸塩、三塩基性クエン酸塩の形で存在する。pH が 4 - 5 程度になるとカルボキシル基の 1 つがプロトンを放出する。pH 6 - 7 でさらにプロトンを放出し二塩基性クエン酸塩となり、pH 8.5 - 9 でさらに放出して三塩基性クエン酸塩となる。これらの pK_a 値がそれぞれ pK_{a1} 、 pK_{a2} 、 pK_{a3} として MCP 画面上に表示される。また、他の金属イオンに対する各生成定数も MCP に入力されている。EDTA と DTPA も同様。(図 1-69~73)

キレート剤 VI

DTPA

ジエチレントリアミン五酢酸

- ほとんどの金属イオンに対して EDTA よりもキレート生成定数が高い




図 13-5 塩の中に存在している $Fe(DTPA)_2$ の構造
Figure 13-5 Structure of $Fe(DTPA)_2$ found in the salt

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-70

クエン酸：例えばカルシウムに対する生成定数は 4.68。一方、三価の鉄 Fe^{3+} の生成定数は 11.50 で、カルシウムより高いことから、より強くキレート剤のケージの中に捕捉されることを示す。

生成定数は対数を取っているため、値が 1 違うと 10 違うことを示している。数値的には小さい差にしか見えないが、対数を取っているため大きな差となる。

(図 1-71、MCP 画面)

キレート剤 VII (クエン酸)

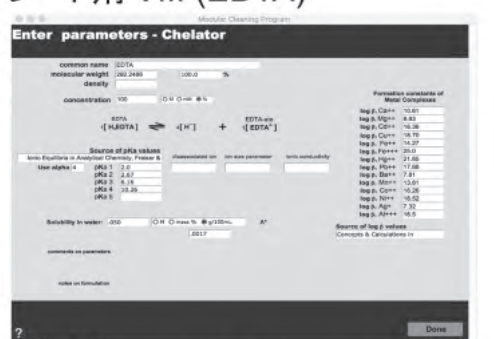


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-71

EDTA：中間の強さを持つ。カルシウムイオンの生成定数を見てみると、クエン酸よりも高い数値を示していることが分かる。他の金属イオンに対しても、クエン酸の値より高い数値を示しているため、EDTAの方がより強く結合することを示す。 pK_a の値が4つある。(図 1-72、MCP画面)

キレート剤 VIII (EDTA)



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-72

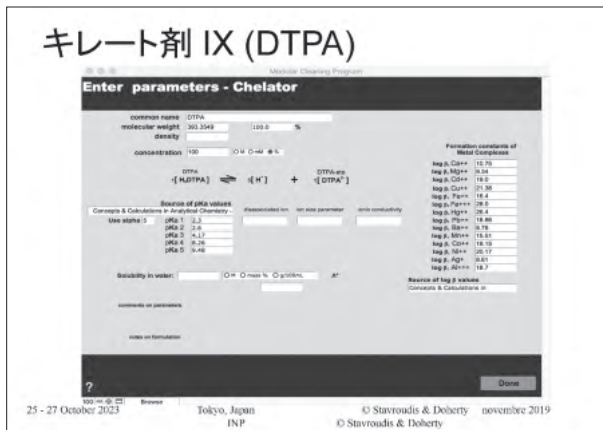


図 1-73

DTPA：MCP画面では、 K_a の1から5まで表示されている。生成定数もクエン酸やEDTAより高い値であるから、クエン酸やEDTAより金属イオンを強く捕捉することを示している。（図1-73、MCP画面）

キレート剤の作用とその使用例：

例えば鉄の表面が腐食している場合に、錆から微量の鉄イオンが溶出してきているとする。EDTAが溶出した鉄イオンを捕捉すると、その表面の鉄錆から、また少し鉄イオンが溶出する。それをまたEDTAが捕捉すると、さらに鉄イオンが溶出し、EDTAがそれを捕捉して、また鉄イオンが溶出する、というサイクルができる。溶出する鉄イオンがごく微量だとしても、EDTAはそれを捕捉することができるので、さらに鉄イオンが溶出する。（図1-74）

大理石（炭酸カルシウム）を水に漬けると少量の炭酸カルシウムが溶出する。溶解度積の値から、大理石の上に水を落とすとき、図中の濃度のカルシウムイオンが水中に溶出することが分かる。（図1-75、76）

例：水銀朱（バーミリオン）はその溶解度積の値で示されるように、ほぼ何も水銀朱の表面からは溶出しない（ pK_{sp} 値が高い）。

水銀イオンに関するEDTAの生成定数は21.85と高く、より水銀を捕捉することを示す数値ではあるが、水銀朱はそもそも溶けないので捕捉ができない。（図1-77）

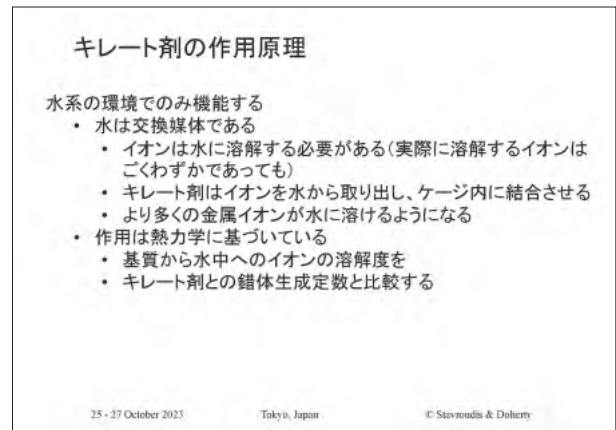


図 1-74

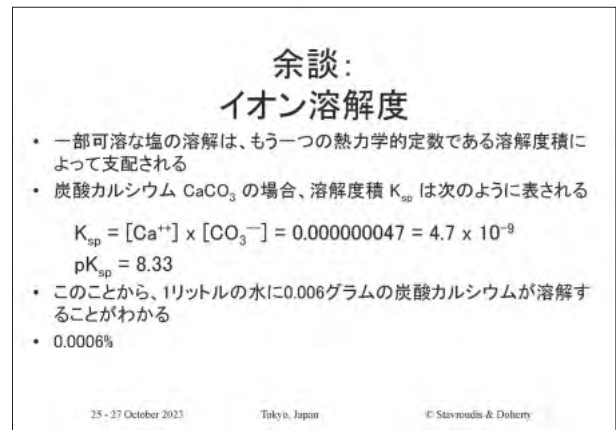


図 1-75

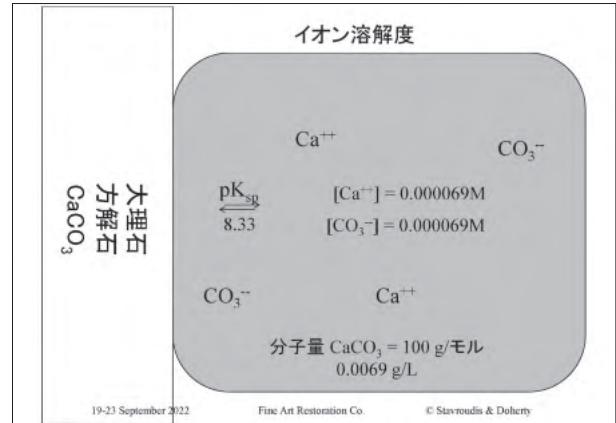


図 1-76

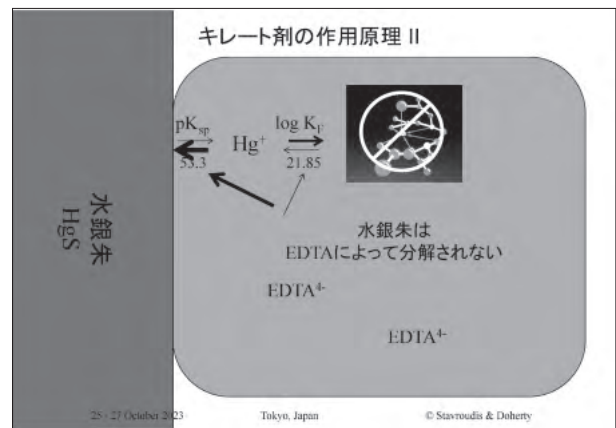


図 1-77

使用例①

キレート剤を大理石の上に滴下すると、少量のCaイオンがこの大理石から溶出する。キレートの生成定数はCaイオンの $pK_{sp}=8.33$ よりも高いので、EDTAはカルシウムイオンを捕捉できることを示す。

この pK_{sp} と $\log K_f$ の値を比べることで、キレートによる金属イオンの捕捉が起きているかが分かる。 pK_{sp} の値が、キレートの生成定数である $\log K_f$ の値よりも小さい場合はキレート剤に取り込むことができる。(図1-78)

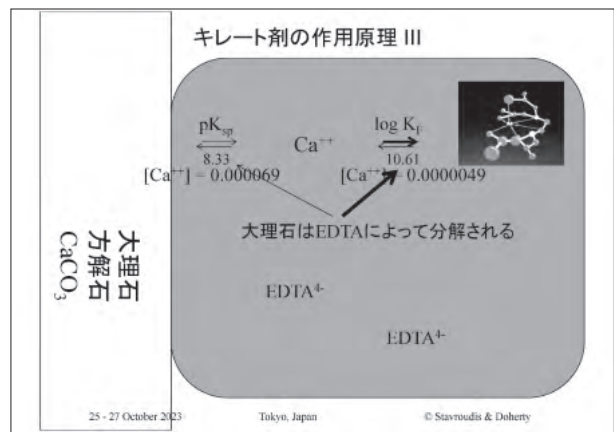


図1-78

鉄の表面にEDTA溶液を滴下し何も起きないのは、キレート剤は鉄のイオンだけを取り込むからである。腐食した金属の表面に、このEDTA溶液を落とすと、その腐食した部分の鉄イオンは捕捉されるが、鉄の表面に当たるときは何も捕捉しない。つまり、表面にある可溶性の塩やわずかに水溶性の塩に影響を与えるが、キレート剤によって金属が分解されることはない。(図1-79)

使用例②

次に、炭酸カルシウム入りの紙を例として示す。紙に酸化鉄による染みの箇所があるとす。この紙をEDTA溶液中に漬けると、紙の中のカルシウムは水中に溶出し、EDTAはカルシウムイオンを捕捉（カルシウムに対してはキレートが生成）する。

鉄には二価と三価の状態があり、EDTAは Fe^{2+} を捕捉することができる。 pK_{sp} と $\log K_f$ の数値がとても近く、等しくはないが十分に近い値である。

一方で pK_{sp} の数値38.6が $\log K_f$ の数値25.0より大きいから三価の鉄イオンには影響しない。

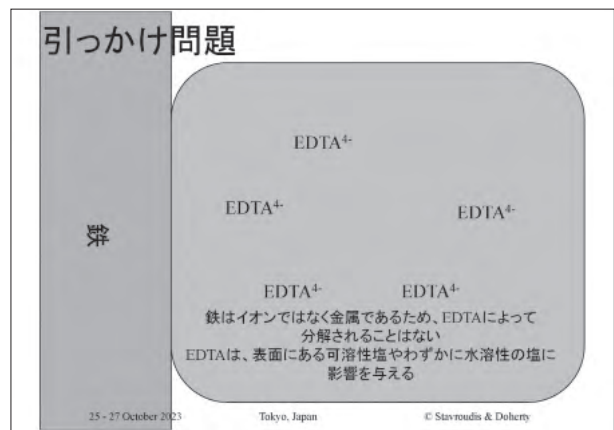


図1-79

どのようにこれらの問題を解決したらよいか。

(図1-80)

解決方法の1つは、紙をEDTA溶液中に浸漬させる前に、EDTAとカルシウムイオンに錯体を形成させておくことだ。

カルシウムを既に捕捉しているEDTA溶液に紙を浸漬すると、紙の中の炭酸カルシウム（カルシウムイオン）を捕捉することは無い（可能性は低い）。続いてEDTAは既に捕捉されていたカルシウムイオンを開放し、 Fe^{2+} を捕捉する。しかし、 Fe^{3+} は捕捉できないので、鉄を含む染みはまだ除去することができない。(図1-81)

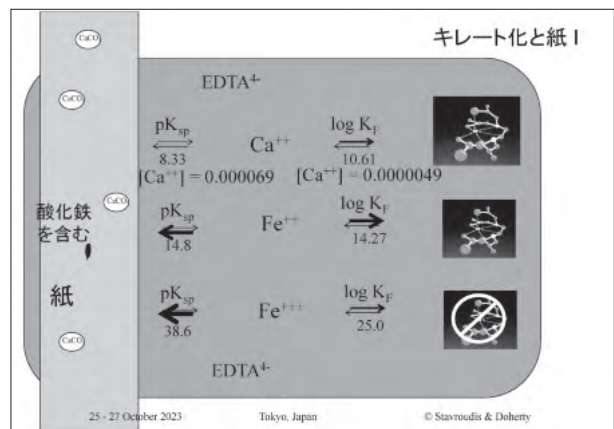


図1-80

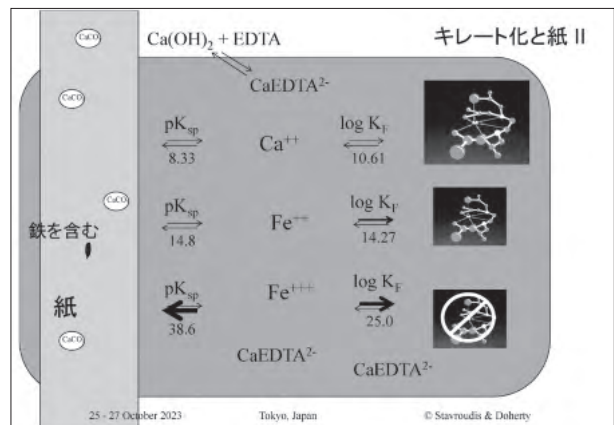


図1-81

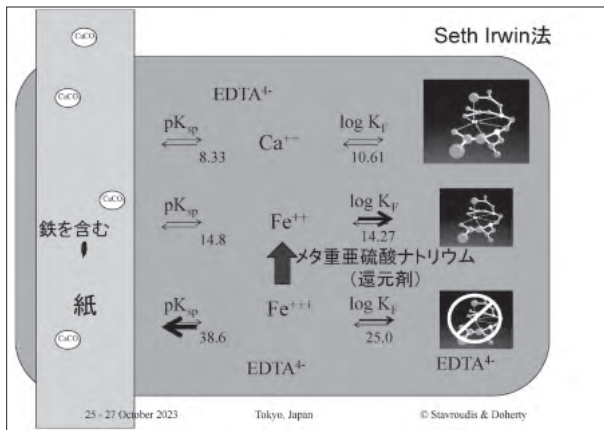


図 1-82

そこで、還元剤であるメタ重亜硫酸ナトリウム（別名：二亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸二ナトリウム）を加え、EDTAでは捕捉されないFe³⁺を、Fe²⁺に還元し、EDTAと錯体形成するように調製する。（図 1-82）

よりよい方法はDTPAを使うことであり、メタ重亜硫酸ナトリウムを使うと、logK_fの16.40はpK_{sp}の14.8よりはるかに大きい値になる。Fe³⁺がFe²⁺に還元され、DTPAに捕捉される。（図 1-83）

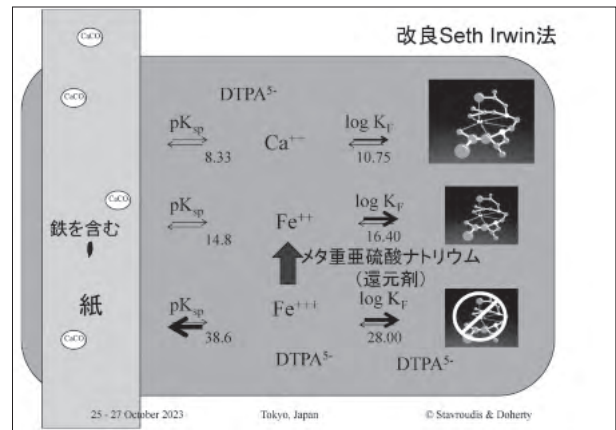


図 1-83

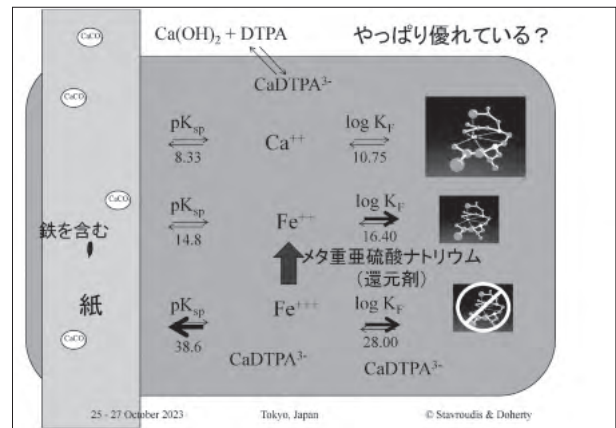


図 1-84

EDTAと同様に、カルシウムイオンをDTPA中に入れることで、紙の中の炭酸カルシウムを捕捉しない。カルシウムのlogK_fの値は10.75で、二価の鉄は16.40、つまり鉄のほうが値が大きいの、鉄イオンがカルシウムイオンを放り出して、DTPAに捕捉される。

還元剤を使ってFe³⁺をFe²⁺にし、DTPAに捕捉される方式である。（図 1-84）

大理石の表面に錆の染みがあった場合も同じ考え方である。DTPAとカルシウムの相互作用があり、還元剤で鉄イオンを三価から二価に還元すると、二価の鉄イオンがカルシウムイオンを放り出して、DTPAのケージの中に入る。（図 1-85）

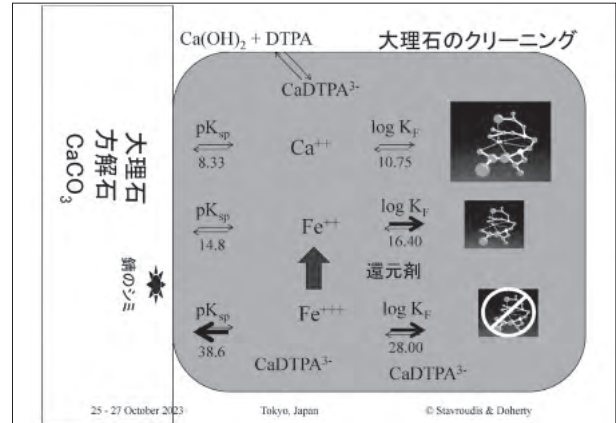


図 1-85

画像は、pH 8.5のDTPA溶液で行った大理石のクリーニングの試験例である。pH 8.5のDTPA溶液では大理石を腐食（Etching）しているが、カルシウム入りのDTPA溶液では影響は無かった。（図 1-86）

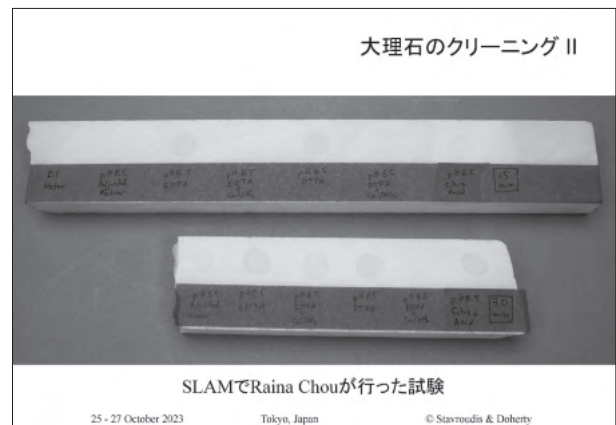


図 1-86

使用例③

Donna Williamsの別のプロジェクトにて、溶かした銅で鉄を覆った屋外の彫刻作品のクリーニングを試した。2つの異なるシステムを使ってアプローチを試みた。

- (a) 最初に鉄の部分をクリーニングし、次に、
- (b) 銅の部分をクリックニングする

(a) 還元剤を使い鉄の錆を取り除く。還元剤で Fe^{3+} から Fe^{2+} に変化させ、キレート剤に Fe^{2+} が捕捉される。pH 5の時にこのシステムが最大限働く。(図 1-87)

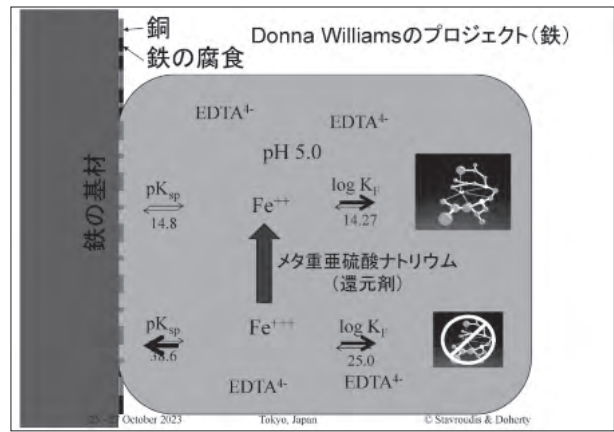


図 1-87

ここで、水溶液のpHによる、金属錯体の安定度への影響を説明する。

図 1-88中のグラフは、X軸がpHで、Y軸が条件つき安定定数を表す。キレート剤がどのpHでよりよく働くかを示す図である。左図は鉄イオン、右図は銅イオンのグラフ。

EDTAは鉄に対してはpH 4.5から5付近で生成定数が高い値を示し(=強い相互作用)、銅イオンに対してはpH 9付近で高い値を示している。(図 1-88)

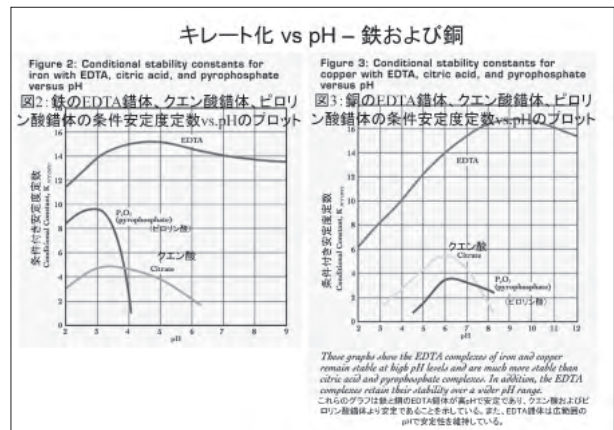


図 1-88

次にさらに良く機能するようにEDTAをDTPAに変えた。pHは同じく5.0、還元剤はメタ重亜硫酸ナトリウムを用いて鉄の腐食部分をクリーニングした。(図 1-89)

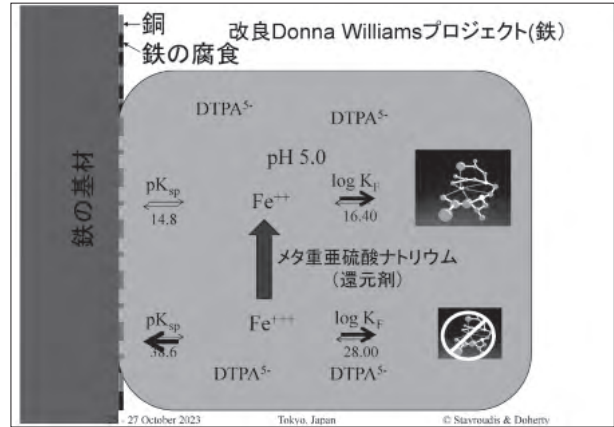


図 1-89

(b) 次に銅部分のクリーニング。銅に対してはpH 9か9.5でDTPAが最大限働くことがわかった。銅の $\log K_f$ の値は21.38、 pK_{sp} の値は20.36なので、酸化銅はDTPAに取り込むことができる。(図 1-90)

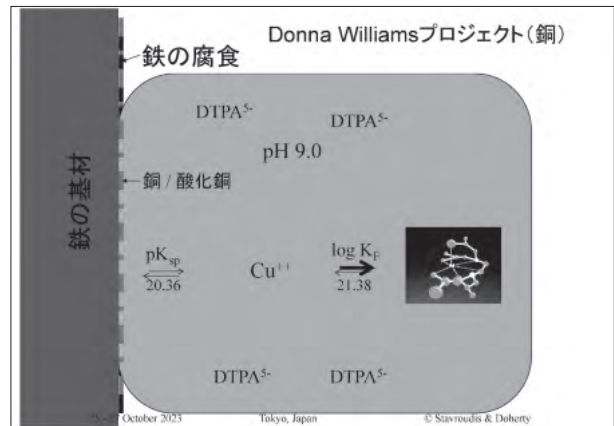


図 1-90

しかしながら、EDTAでこれを試すときには、理論的にはうまくいかない。溶解度積は20.36、生成定数は18.70なので、理論上はこのシステムで酸化銅を取り込むことはできない。(図1-91)

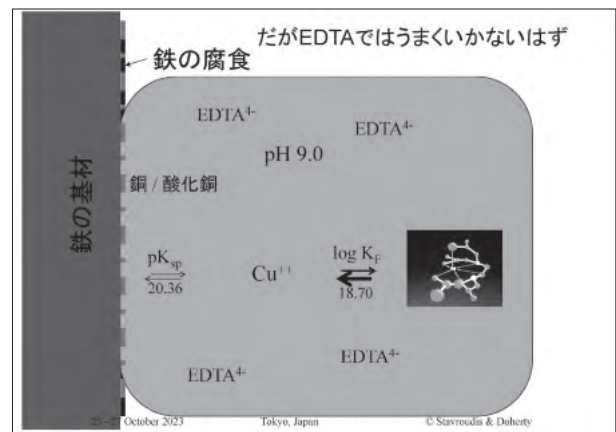


図1-91

使用例④ キレート剤による汚れの除去（絵画の例）

図1-92は、酸化した絵具の表面上の汚れも酸化している。カルシウムイオンやマグネシウムイオンが-COOと汚れの間で固着剤のように働いている。

界面活性剤を使ってクリーニングすることはできるが、カルシウムイオンやマグネシウムイオンによって固着した汚れは取れない。そこでキレート剤を使用し、カルシウムイオンをキレート剤と結合させることで、固着剤の役目をなくし、汚れを浮かびあがらせることができる。

(図1-92)

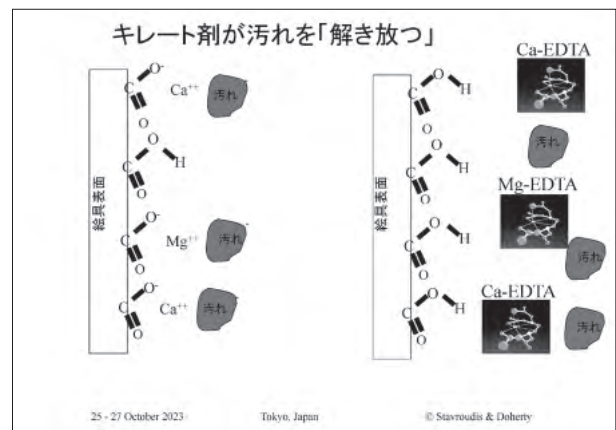


図1-92

使用例⑤ キレート剤による汚れの除去（紙の例）

酸化した紙フィブリルの表面についても同様に、カルシウムイオンやマグネシウムイオンを介して汚れは紙の表面に固着している。このような紙資料は、クリーニングによって汚れの色を洗い流し、変色を取り除くことができる。

EDTA、DTPA、あるいはクエン酸でも、カルシウムイオンやマグネシウムイオンを捕捉することができるので、この黄変部分を取り除くことができる。(図1-93)

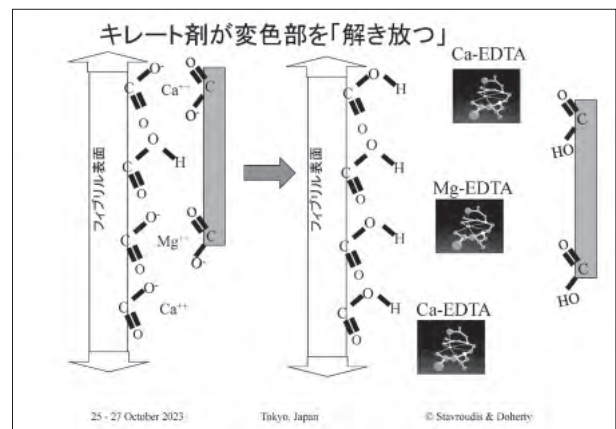


図1-93

水溶液の化学について さらに追加...

界面活性剤

- 洗浄剤
- 石けん
- 界面活性剤
- 乳化剤
- 分散剤
- 飛散防止剤

図1-94



図 1-95

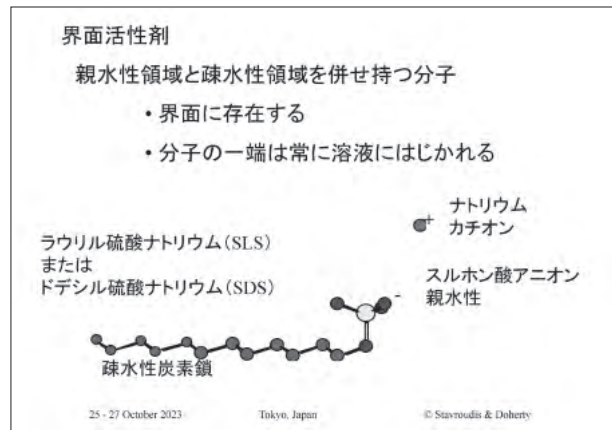


図 1-97

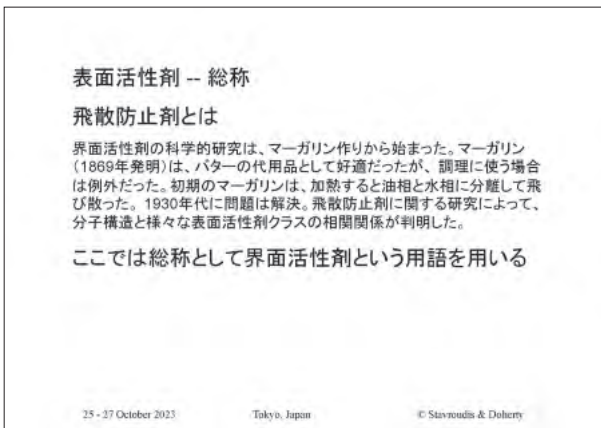


図 1-96

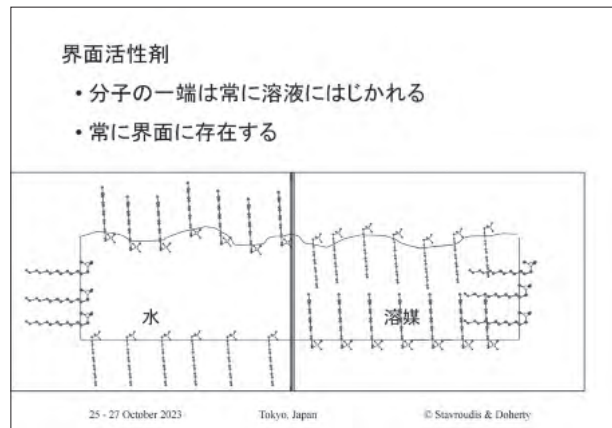


図 1-98

1-3-g. 界面活性剤

界面活性剤を表す様々な用語がある。界面活性剤の化学はマーガリンから始まった。マーガリンをフライパンの上で調理すると、水と分離するため飛散することがあり、この飛散が起きないように、何か添加することを化学者は考えた。それが飛散防止剤、つまり界面活性剤であった。(図 1-94~96)

界面活性剤は、水となじまない疎水性基と、水となじむ親水性基を同じ分子内に持つ。よって、分子の一端は常に水か有機溶媒のどちらかの溶液にはじかれるため、常に界面に存在 (作用) する。作用とは本来交じり合わない「親水性」と「親油性」を混ぜあわせる働きをもつ。

(図 1-97)

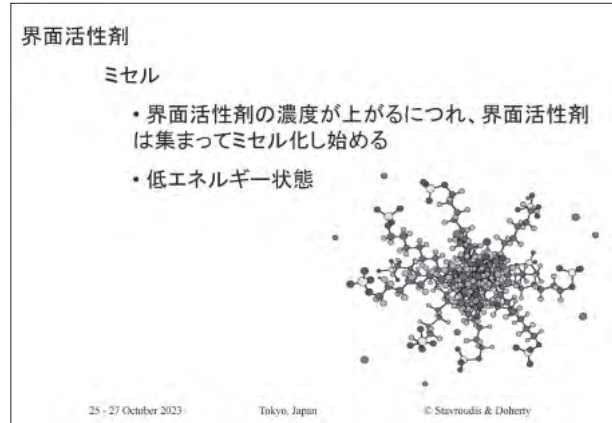


図 1-99

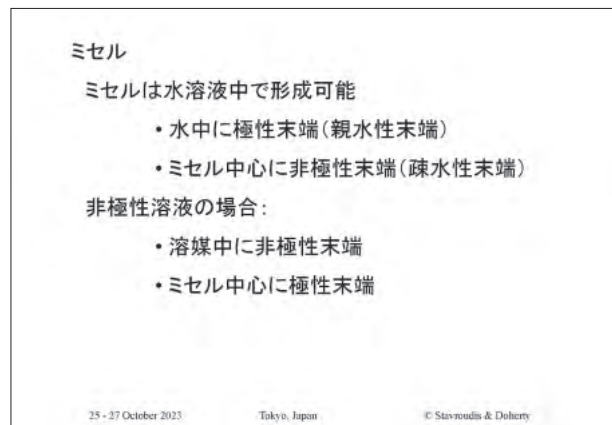


図 1-100

ミセル
 界面活性剤分子の球状小球体
 特性値

- CMC - 臨界ミセル濃度
- 凝集数
- ミセルモル

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-101

界面活性剤は、ある量を加えたときに図のような球状の構造を取るが、これをミセルと呼ぶ。例えば水中では疎水性基はミセルの内側に入り、親水性基は外側となる。ミセルが生成され始める濃度を臨界ミセル濃度（CMC）と呼ぶ。（図 1-99~101）

図 1-102 に列記した溶液特性は CMC によって変化する。

図 1-103 は界面活性剤の物理的特性の濃度依存性を表す。

濃度が CMC 以下のとき、「界面活性剤は表面張力を低下させる」。濃度が CMC の 1 倍から 10 倍程度の範囲では、「界面活性剤は洗剤/乳化剤として存在」する。クリーニングで乳化剤のように使用したい場合は、CMC 濃度よりも高い濃度（CMC の 5 倍か 10 倍の濃度）で使う。しかし 1,000 倍の濃度で使用した場合は、残留物を除去しにくくなる。

ミセルと汚れの除去の仕組み

キレート作用と同じように、ミセルは油性物質を取り囲んで水中に移動させる。（図 1-102~105）

CMC 臨界ミセル濃度
 界面活性剤を溶液に加えると、ミセル形成が始まる時に溶液特性が劇変する

- 表面張力
- 導電率
- 粘度
- 染料の可溶化
- 光散乱
- 屈折率
- 浸透圧

界面活性剤を使うときは、CMC を超える量で使いたい。作業をするのに十分なミセルが存在しているほしいが、洗浄が問題になるほど大量には必要ない。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-102

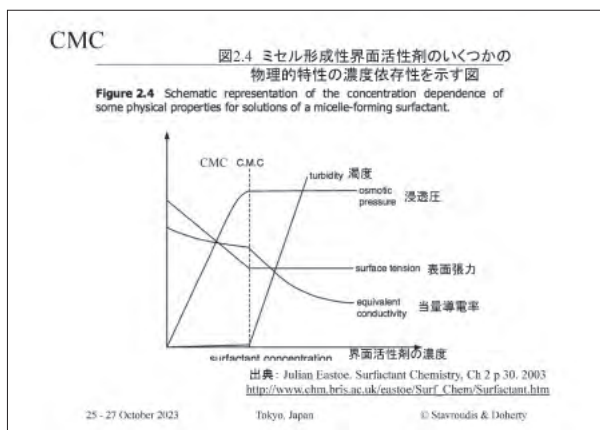


図 1-103

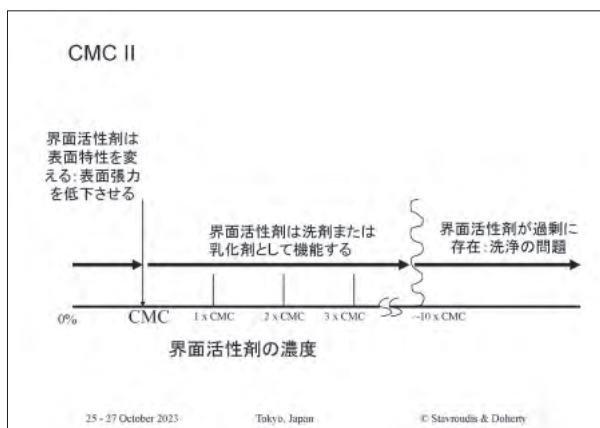


図 1-104

ミセル

- 汚れの周りにミセルが形成され、水中への分散を促進できる - クリーニングカ
- 溶媒相の周りにミセルが形成される - エマルジョン
- 水分子の周りに溶媒中のミセルが形成される - 逆相 (W/O) エマルジョン

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-105

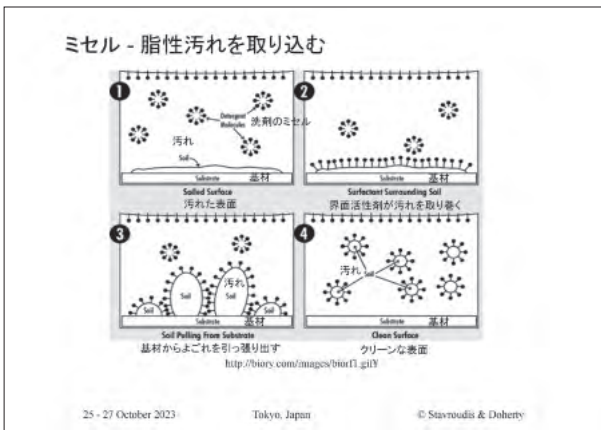


図 1-106

表面張力を下げ、ミセルを形成するのに十分な界面活性剤があるとき、界面活性剤の分子は汚れを囲むようにして汚れの表面張力を減少させ、汚れはミセルの中心に取り込まれ、汚れを基材から浮き上がらせる。つまり、親水性基が外側に出ている構造の中心に水に不溶性の汚れを取り込み、外側には親水性の基が出ているので、もともと水に溶けない汚れが水に溶けるようになる仕組みである。

似た者同士が溶けるといふ溶解理論を用いると、界面活性剤の疎水性の部分に汚れに似ていれば似ているほど、相互作用が大きくなり、汚れはミセルに取り込まれやすくなり、基材から引きはがせるようになる。(図 1-106)

【補足：界面活性剤は末端基の特徴により非イオン性、アニオン性、カチオン性に分類される。

HLB値 (Hydrophile-lipophi balance value：親水性-親油性バランス) は界面活性剤の一種の強度を表す。界面活性剤の混合物の場合は図 1-113に示した式を用いて算出される。よく用いる可能性のある界面活性剤を図 1-114の表にまとめた。界面活性剤の特性はMCPにも入力されている。

また、非イオン性界面活性剤であるエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどはポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基などからなる。(図 1-107~118)】



図 1-107

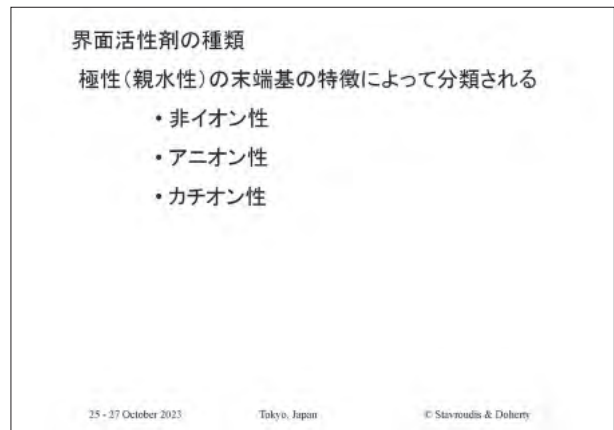


図 1-108

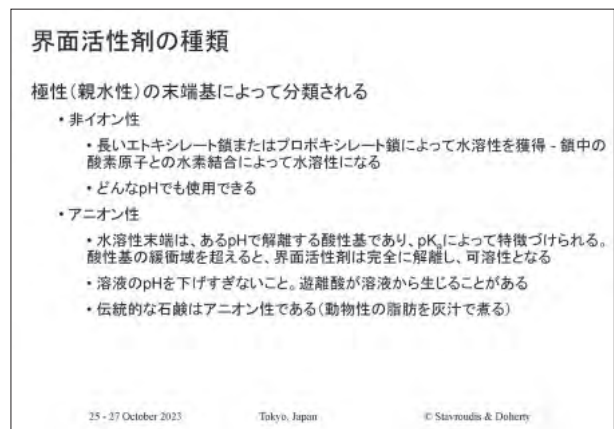


図 1-109

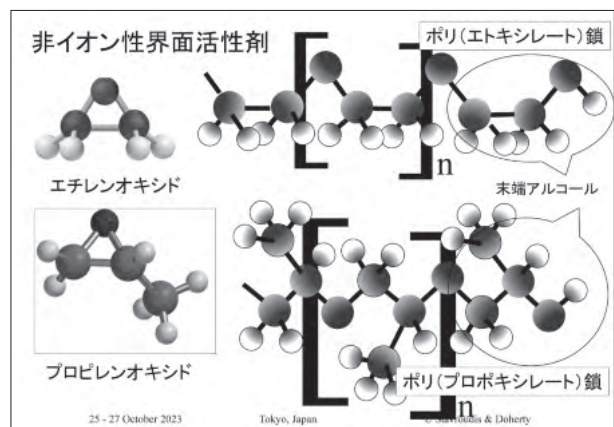


図 1-110

HLB

親水性-親油性バランス数 (HLB値)

もともとは1~20の範囲の非イオン界面活性剤専用に設計されたもの

- 親水性末端と疎水性(親油性)末端の分子量の比率を示す
- HLB数が高いほど親水性、水溶性が高い
- HLBが低いほど疎水性が高く、水溶性が低い

その後、経験的測定により拡張され、アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤も含まれるようになった

スケール: 1~40

- 界面活性剤の強度(のようなもの)
- 保存修復に使うには不十分だが、今のところこれがすべて...例外は溶解度理論...似たもの同士は溶ける!

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-111

界面活性剤情報

・MCPのラウリル硫酸ナトリウムのページ

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-115

HLB II

界面活性剤の強度(一種の)

用途	HLBの範囲
W/O乳化剤	3-6
湿潤剤	7-9
O/W乳化剤	8-18
洗浄剤	13-15
可溶化剤	15-18

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-112

界面活性剤情報 II

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-116

HLB III

界面活性剤混合物のHLB:

$$\frac{W_A HLB_A + W_B HLB_B}{W_A + W_B} = HLB_{AB}$$

物質	HLB
SLS	40
Brij 700	18.8
XL-80N	12.5
エタノール	7.9

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-113

注記: 非イオン性界面活性剤の分解

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-117

界面活性剤の特性

物質名	種類	HLB	CMC	凝集数
デオキシコール酸ナトリウム	アニオン性	17.6	0.20%	3-12
ラウリル硫酸ナトリウム	アニオン性	40	0.23%	62
Triton™ XL-80N	非イオン性	12.5	0.0086%	?
Triton™ X-100	非イオン性	13.4	0.015%	100-155
Brij 700	非イオン性	18.8	0.093%	?

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-114

非イオン界面活性剤のエトキシレート基の消失

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-118



図 1-119

1-3-h. 増粘剤とゲル

私たちがゲルだと思っているものの多くは、実際には粘性のある液体で、例えばキサンタンガム、Pemulen™、Carbopol®など、どれも粘性のある液体である。

化学的に架橋したケミカルゲルの例としてNanorestore Gel® Dryがある。

物理的なゲルは、ゲルが水素結合またはある種の引力によって結合されている（例：アガロース）。物理的なゲルの特徴の1つは熱に可逆的である。

また、ゲルには非イオン性とアニオン性の物質が挙げられる。（図 1-119~121）

キサンタンガムの構造、長所と短所を示す。通常1.5%から2%の間で使用する。カビが生えやすいので防腐剤を添加する。ゲル化剤であることに加えて、油と水の乳化剤でもある。（図 1-122）



図 1-120

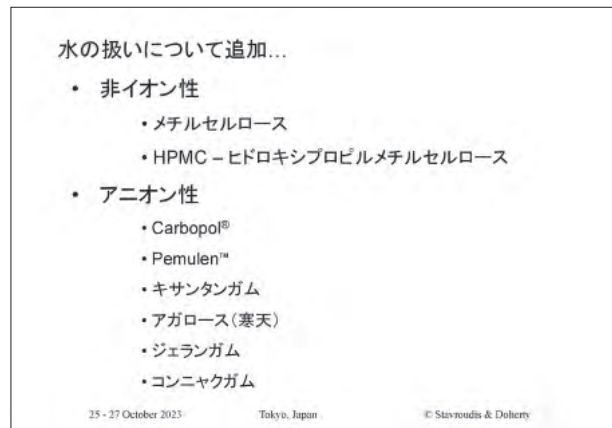


図 1-121

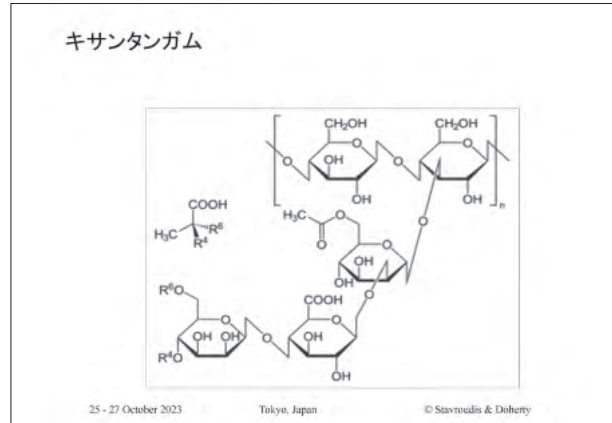


図 1-122

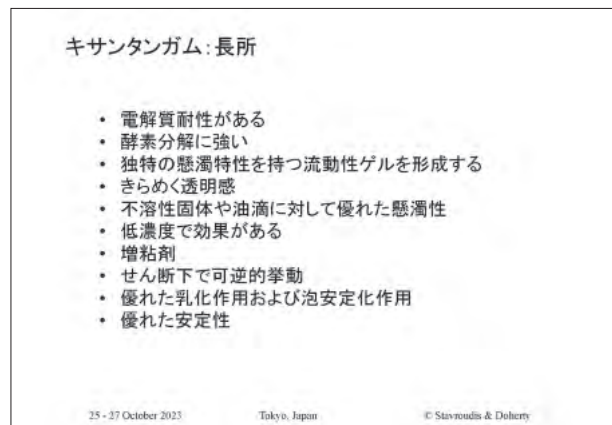



図 1-123

キサンタンガム: 短所、扱いにくい点

- カビを発生させる！
 - 調製後直ちに使用すること、もしくは...
 - 保存料を添加すること



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-124

キサンタンガム

- 使用濃度は1.5~2%
- 静置しておく増粘する - 約15分後に完全に増粘
- チキントロピック - 攪拌すると粘度を失い、再び増粘する
- O/W乳化剤!! (注意)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-125

Pemulen™ゲルは図中に示したように酸性基を持つ。修飾されたポリアクリル酸であるから、使用時はトリエタノールアミンや水酸化ナトリウムなど塩基を加えてpHを調整しなくてはならない。(図 1-126)

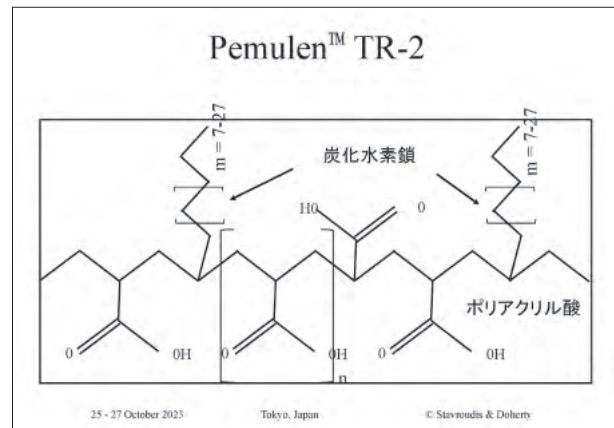


図 1-126

Pemulen™ (ミセル構造) を示す。疎水性基が中心に入ることにより、油性の物質を中に取り込むことができる。(図 1-127)

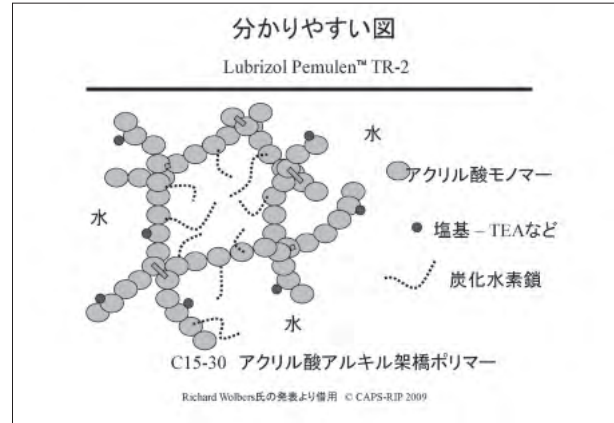
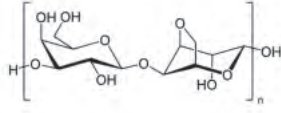


図 1-127

精製された寒天であるアガロースの原料は海藻である。(図 1-128)

アガロース

- アガロースは精製した寒天
- 海藻由来
- 硬質ゲルを形成
- ゲルの融点 90~95 °C (194~203 F)
- ゲル化点 34~38 °C (93~100 F)



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-128

熱により可逆性であり再溶解可能、多孔性、毛細管現象によって水を吸収する。通常は電子レンジを使って調製する。高出力で30秒、その後、沸騰するまで10秒間ずつ行う。そして冷やす。通常は4%で使用するが、3%から8%位までは使える。(図1-129)

寒天はアガロースとアガロペクチンの混合物で、アガロペクチンが水溶性である。

他の例としてこんにやくガムの構造を示す。

また、Matthew Cushmanが考案した221というゲルシートの調製方法を紹介します。キサンタンガムが2、こんにやくガムが2、アガロースが1の割合で作る。透明で大変柔軟性があるゲルである。物理的なゲルなので、再溶解も可能である。(図1-130~132)

Nanorestore Gel® Dryは、無色透明だが、非常に硬い。硬くて柔軟性がないので、表面の凸凹に合わせることは難しい。(図1-133)

Nanorestore Gel® Peggyは、より柔軟性があるが、白濁して透明ではない。(図1-134)

1-4. 水系クリーニングシステムー5つの直交成分

MCPプログラムでは、5つの独立構成要素を考えていく。

まずpHは緩衝液によって調節でき、イオン強度は水溶液に加えるイオンの量で調節する。

オプションとしてキレート剤、界面活性剤を加えることが可能である。最後のオプションはゲル化剤を加えることで、これは水溶液をゲル化することで物理的な安定性を与えてくれる。(図1-135)

この5つの独立構成要素は、MCPプログラムの中に全て入力されている。まず水を1mL加える。緩衝液を1mL、キレート剤を使う場合は、キレート剤を1mL。

水をもう1mL加えるか、界面活性剤を1mL、オプションとしてゲル化剤を1mL。それぞれ独立構成要素を1mLずつ加え合計は5mLになる。(図1-136~138)

水酸化ナトリウムは、ガラス容器の中に保存しておくとき酸ナトリウムになってしまう、つまりガラスを溶かしてしまうので、注意する。(図1-139~140)

アガロース

- 融解温度とゲル化温度は化学修飾によって変えられる
- 再融解可能
- ゲル内に多孔構造を形成する
- 孔の大きさはゲル濃度に関連する
- 孔は毛細管現象によって吸水が可能

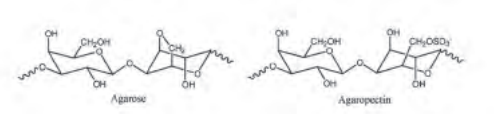
- 通常は電子レンジで調製:
- 高出力で30秒
- 溶解するまで10秒間隔で放冷する
- 再溶解する
- 3%~最も高く8%。通常は4%

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-129

寒天

- アガロースとアガロペクチン
- 融点85°C (185°F)
- ゲル化開始温度 32~40°C (90~104°F)
- やはり硬質ゲルを形成
- 水溶性アガロペクチンを含む

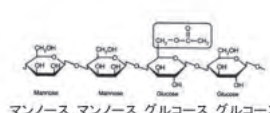


アガロース アガロペクチン

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-130

コンニャクガム



マンノース マンノース グルコース グルコース

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-131

Matthew Cushmanの221ゲルシートを用いた クリーニング

キサンタンガム 2
コンニャクガム 2
アガロースまたは寒天 1

透明
柔軟
物理的ゲル
多孔構造については今のところ未知

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図1-132

Nanorestore Gels® Dry (2種類)

Nanorestore Gels® Dryはハイドロゲルであり、処置後の作品の表面に残留物を残さない。保持性の高い網目構造のおかげで、作用が界面に限られるため、表面に出てくる液量が少なく、水に敏感な表面にも使用できる。Nanorestore Gels® Dry は水を充填した状態で販売されているが、極性溶媒(エタノールなど)やNanorestore Cleaning®シリーズの水系ナノ構造液を充填することもできる。(CSGIウェブサイト)



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-133

5つの独立構成要素(直交成分) III




25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-137

Nanorestore Gels® Peggy (2種類)

Nanorestore Gels® Peggyはハイドロゲルであり、表面のクリーニングや加湿のコントロールに用いられる。保持性の高い網目構造のおかげで、ゲル中に含まれる液体はゆっくりと表面に出てくる。Nanorestore Gel® Peggyは柔軟性が高く、弾力性に富んでおり、粗い表面や不規則な表面でも使用できる。Nanorestore Gel® Peggyは水を充填した状態で販売されているが、ハイドロアルコール混合液やNanorestore Cleaning®シリーズの水系ナノ構造流体を充填することもできる。(CSGIウェブサイト)



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-134

5つの独立構成要素(直交成分) IV

1 mL + 1 mL + 1 mL + 1 mL + 1 mL = 5 mL



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-138

5つの独立構成要素(直交成分)

手始めに水系クリーニングシステムを単純に捉えると、それぞれ多少調整できる5要素があるとわかる

- ・ pH緩衝液
- ・ イオン緩衝液
- ・ キレート剤
- ・ 界面活性剤
- ・ ゲル化剤

- ・ pH緩衝剤やイオン緩衝剤は、水固有の特性をコントロールする手段である
- ・ キレート剤と界面活性剤は、特定の物質を溶かす力を変えるために水に添加できる成分である
- ・ 水のレオロジーを変えるためにゲル化剤を加えることができる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty novembre 2019 © Stavroudis & Doherty

図 1-135

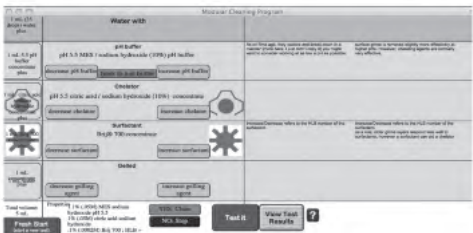
水酸化ナトリウム(NaOH)の使用

- ・ 固体NaOH(ペレット、パウダー、チップ)
- ・ 10%に希釈して用いる(100 mL H₂O、10 g NaOH)
- ・ 必ず固体を水に加える
- ・ 絶対に固体に水を加えてはならない
- ・ 溶解時 - 発熱性が高い
- ・ 熱を大量に放出する
- ・ …水が沸騰し飛散してかかるほど大量

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-139

5つの独立構成要素(直交成分) II



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty


図 1-136

水酸化ナトリウムの使用 II

- ・ ガラス容器内での混合や保管は避ける
- ・ NaOH + ガラス

↓

ケイ酸ナトリウム



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 1-140

2. MCP を用いた水系クリーニング I

MCPは、ゲティ保存研究所（Getty Conservation Institute）で行われた調査研究プロジェクトで、ゲルを用いたクリーニングの残留物に関するRichard Wolbersの調査研究から始まった。プロジェクトの中心にいたRichard WolbersとDusan Stulik、Valerie Dorgeがこのプロジェクトで重要な役割を担っていた。（図2-01~03）

2-1. 最初のロジックツリーと MCP の開発

私はゲティ保存研究所の資金提供を受け、Wolbersが描いたロジックツリー（論理構造）を基に彼らが考案したクリーニングシステムを評価した。（図2-04）

私は彼らから渡された「A」や「B」と書かれた6つの小さなボトルをクリーニングで試してみたが、何も期待どおりに機能しなかった。そして、pH 8.5であるはずの溶液の実際の測定値がpH 3.5であったことは、私に多くのことを考えさせた。

問題は、溶液を調製した人が緩衝液の作り方を知らなかったことやラベルの方法にあった他、概念的にも問題があった。このロジックツリーは、本来多次元にあるものを紙に書いた二次元に当てはめようとしており、うまく機能しなかった。

図2-04に示した、最初のロジックツリーの右下部分の上下4つの丸を比較すると、界面活性剤のS3とS2が違うだけで、それ以外は同じである。ツリーの中で隣同士に並んでいて、1つの要素を変えているのだから、これは理にかなっている。しかし、キレート剤をC3からC2に変えたと、C2は、チャート上では隣同士ではなくなる。例えばEDTAからDTPAに変える間の関係がわからなくなる。EDTAからDTPAに行くのは1ステップ、つまり、両者は隣り合っているはずである。EDTAからDTPAに変えたいときに、本来であれば隣同士にあるべきだが、この二次元チャートでは、その手前で枝分かれし二次元シート上で互いに離れてしまう。

クリーニング方法を考えるときは、本来、MCPで扱っているような5つの次元（独立構成要素、直交成分）が必

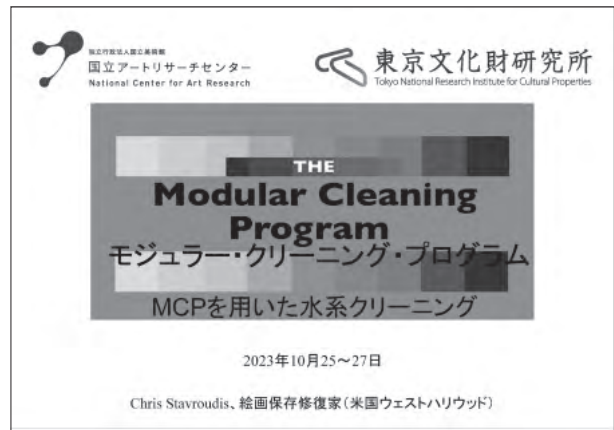


図 2-01

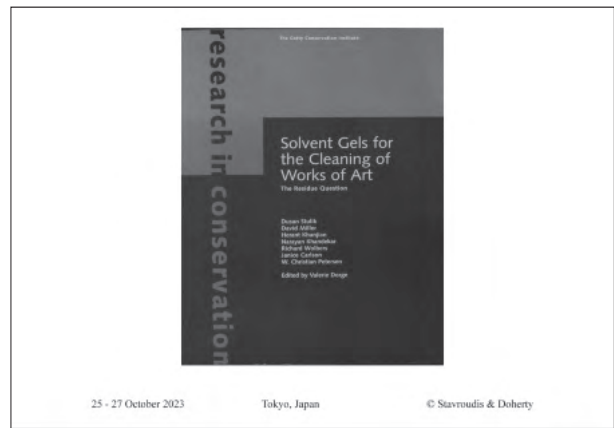


図 2-02



図 2-03

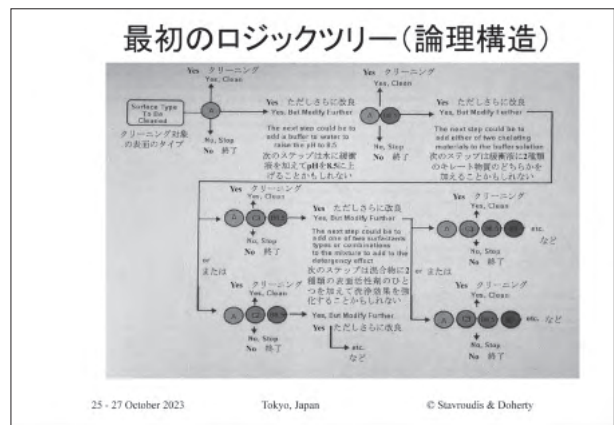


図 2-04

要である。pH、イオン強度もしくは導電率、キレート剤の有無、界面活性剤の有無、ゲル化剤使用の有無、それぞれが次元（1つずつが構成要素）である。5つの独立構成要素があり、それは紙に書いた二次元チャートでは表すことができないが、コンピュータープログラムではそれが可能である。

もう1つの問題は、溶液を混合したことがない人のための、溶液調製の指示書がラベルにないことである。

キレート剤や緩衝液、界面活性剤の全ての組み合わせを混ぜると、何千本もの溶液瓶ができてしまう点も課題であるが、これは濃縮液を使用することで、つまり30本の濃縮液で何千本もの溶液瓶を作ることができる。たった25本で何千もの選択肢がある。（図2-04）

2-2. MCP 概要

MCPプログラムは、FileMaker Proというコンピューター用ソフトで作成している。

（図2-06,07、MCP画面）



図2-05



図2-06

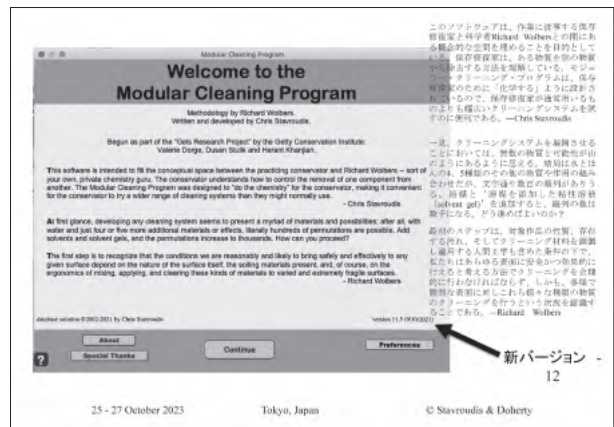


図2-07

2-2-a. データベース

MCPホーム画面では図のようなボタンがあり、一番左上には独立構成要素のデータベース（[Components Database]）がある。（図2-08、MCP画面）

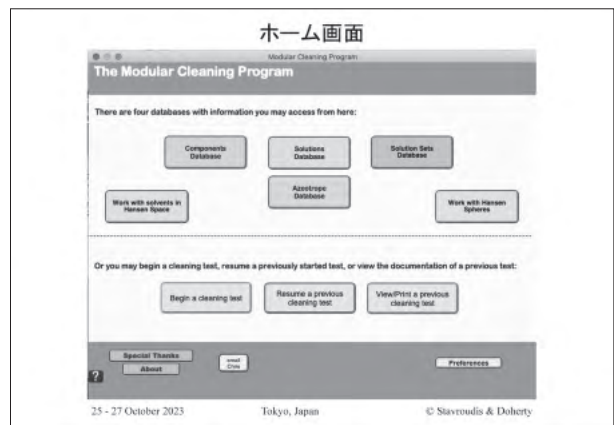


図2-08

[Components Database] をクリックすると、[Components List] (成分データベース) が表示される。ここでは、クリーニングをはじめ保存修復処置に関わる様々な物質の一覧が表示される。

(図 2-09、MCP画面)



図 2-09

[Components List] のEDTAを選択するとこの画面になる。[chemical class] では、[×] 印が2カ所にあり、EDTAが酸であり、緩衝剤やキレート剤として働くことがわかる。そのほか、CASの番号、化学構造式、化学成分、分子量、固体か液体か等の情報も表示されている。

(図 2-10、MCP画面)

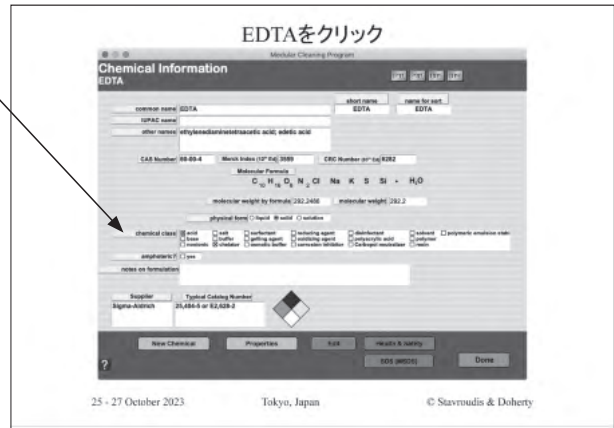


図 2-10

画面下方にある [Properties] をクリックするとEDTAのパラメータが表示される。キレート剤の4つのpHの緩衝範囲は、画面の左下に表示される。

(図 2-11、MCP画面)

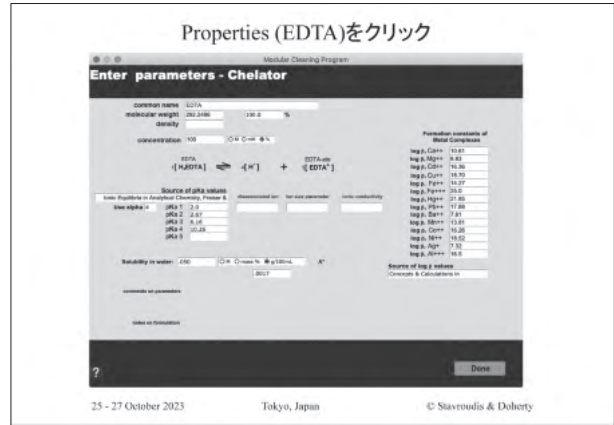


図 2-11

[Done] をクリックすると [Components List] (成分データベース) に戻ることができる。

また、有機溶媒では例えば [Components Database] の中のアセトンを選択すると、CASの番号、化学構造式、化学成分、分子量、固体か液体か等の情報が表示される。

[Properties] をクリックすると、沸点や屈折率、ハンセン溶解度パラメータ、Teasパラメータなどが表示される。右下の [Hearth & Safety] をクリックすると、健康に関する事項、呼吸器、取り扱いに関する注意事項が表示される (数値と詳しい文章で記載)。

[LD50s] は半数致死濃度 “Lethal Concentration 50%” のことである。

ホーム画面の [Azeotrope Database] をクリックすると、共沸混合物のデータベースが示される。探しうる限りすべての共沸混合物のデータが入力されている。

(図 2-12、MCP画面)



図 2-12

[Solution List] (溶液データベース) は、[Component Database] に入力されている成分を組み合わせた溶液のリストである。すべての溶液がこのリストに入っている。

(図 2-13、MCP画面)



図 2-13

例えば、Bis-Tris 0.05Mの濃度で作業したいと指定すると、5倍濃縮液を作ることになる。pH 6.5、100 mLで調整する場合、数値を入力するとコンピューターが先ほどの [Components List] (成分データベース) の情報を使って、必要なBis-Trisが5.23 gだと計算してくれる。

10%の塩酸溶液を作りたいときは、必要な塩酸は約13.26 mLか、13.49 gであると示してくれる。

(図 2-14、MCP画面)

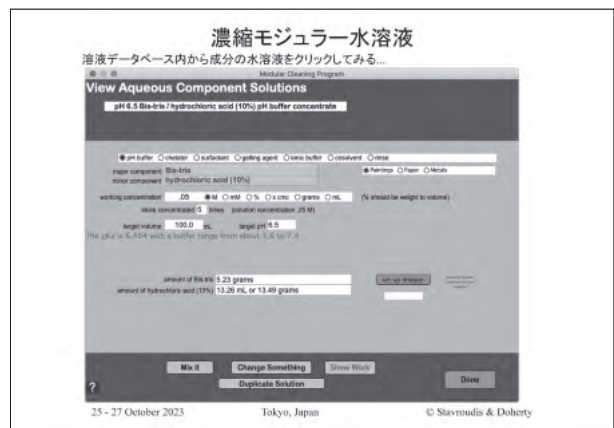


図 2-14

[Show Work] ボタンをクリックすると、コンピューターが計算したすべてが表示される。Bis-Trisについてさらに知りたい場合は、Bis-Trisをクリックすると様々な特性が表示される。(図 2-15、MCP画面)



図 2-15

混合する。画面はコンピューターによって計算された調製方法を示す。調製方法はプログラムにより自動で書かれ、ボトルに貼る色分けされたラベルも印刷できる。

(図 2-16、MCP画面)



図 2-16

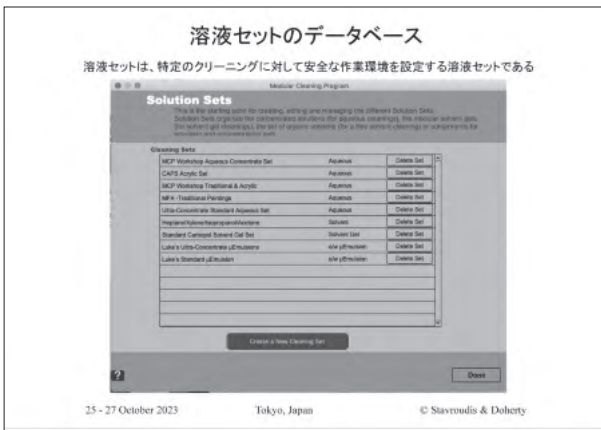


図 2-17

図 2-17は [Solution Set Database] をクリックすると表示される。 [MCP Workshop Aqueous Concentrate Set] には、古典的な油彩画に用いられる pH 5.5、6.5、7.5、8.5の緩衝液の溶液セットが入っている。

アクリル絵画の場合は、pH 5.0、5.5、6.0、6.5の範囲内で働くようにできている。pHが7を超えると、アクリル絵画は少し脆弱になってしまうため、pH7よりも低い範囲で働くようなセットになっている。

例えば、東洋の漆の溶液セット [Lacquer] など、特定の種類の作品を処置するために作られた溶液セットもある。

公表された研究結果のデータも反映されている。
(図 2-17、MCP画面)

MCPの溶液セットが、一定の枠組みを決める。例えば、油彩画においては、pH 5.5以下や8.5以上は使用したくない。pH 8.5が安全だと言っているわけではないが、一般的な理論として、pH5.5 - 8.5が安全なpHの範囲である。

溶液セットで設定された五次元の枠組みの中でpHやキレート剤など5つの独立構成要素を様々に組み合わせるが、一番重要なことは、このMCPクリーニングシステムは、これをしなさいという提案をするわけではない。

クリーニングは、作品にとって安全な条件から始め、必要に応じて徐々に構成要素を変えていく。(図 2-19)

2-2-b. 5つの直交成分と水系クリーニング

5つの独立構成要素は、pH緩衝液、イオン緩衝液、キレート剤、界面活性剤、ゲル化剤である。(図 2-20)

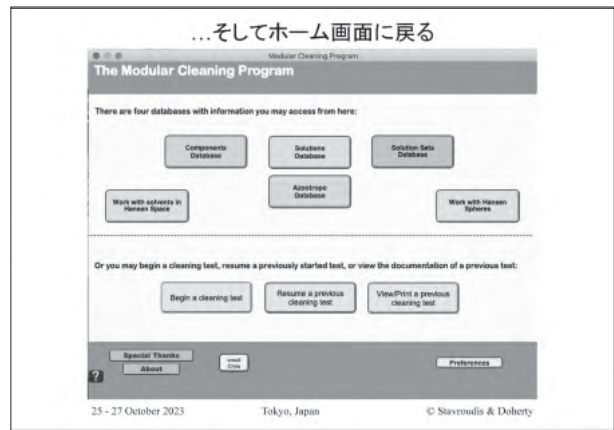


図 2-18

MCPの利用

保存修復家がクリーニング方法の検討を開始し、クリーニング条件の設定をするために、MCPは、溶液セット内から溶液を用いる

MCPを使うことによって、クリーニング溶液のあらゆる組み合わせを試すことができる。MCPは基本原理を用いているので、例えばpHの変更にて特定して指定することができる。これは目の前にあるクリーニングを検討するための概念的で知的な枠組みを提供する。

大事なこと: MCPは保存修復家にクリーニング方針を提案するものではないということを理解しておくこと。MCPが推奨を行うことは絶対ではない。MCPは、クリーニング処方決定の選択肢をナビゲートする手段を提供するだけである。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 2-19

5つの構成要素(直交成分)

- まず初めに、水系クリーニングシステムを単純化して捉えると、個別に調整できる5成分があることがわかる
 - pH緩衝液
 - イオン緩衝液
 - キレート剤
 - 界面活性剤
 - ゲル化剤
- pH緩衝液やイオン緩衝液は、水固有の特性をコントロールする手段である
- キレート剤と界面活性剤は、特定の物質を溶解する力を調整するために水に加えることができる成分である
- ゲル化剤は、水のレオロジーを変えるために加えることができる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 2-20



図 2-21

2-3. クリーニング試験

MCPの操作手順 (図 2-22、MCP画面)

- 1 クリーニングテストのページからスタートする。
[Begin a cleaning test] をクリックする。

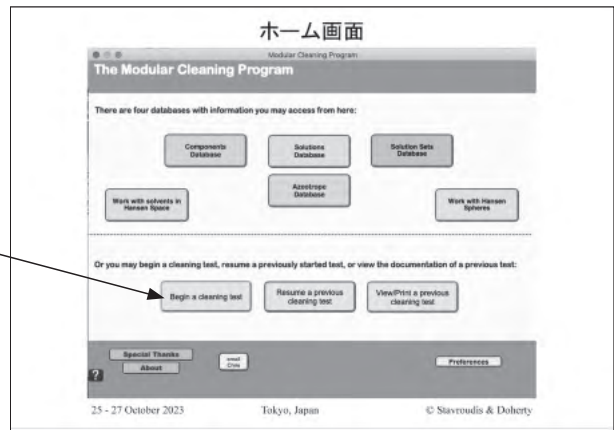


図 2-22

- 2 水溶性のボタン [Aqueous] をクリックする。
- 3 今回の実習で使用使用するサンプルは古典的絵画であり、MCPワークショップ用のセット [MCP Workshop Aqueous Concentrate Set] を使用する。

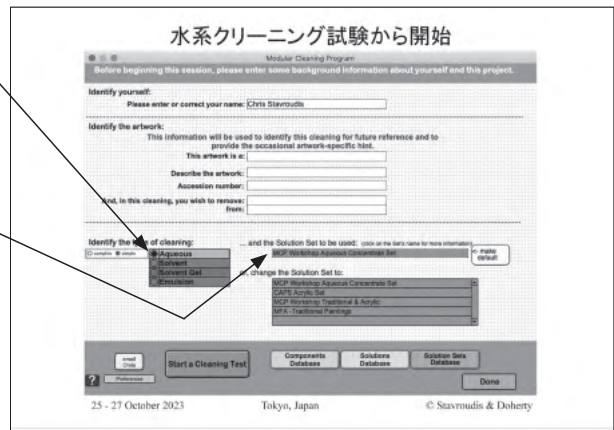


図 2-23

- 4 [Identify the artwork] にはどのような対象物が情報を
を選択する。例えば絵画 ([Painting]) と入れる。
(例: 1949年、ジャクソン・ポロック作品、美術館
の管理番号等)
- 5 何を除去して ([And, in this cleaning, you wish to
remove])、
何を残したいか ([from])
という情報を選択する。(例: 表面の汚れを除去し、
ワニスのかかっている油絵具の層を残したい)
- 6 [Start a Cleaning Test] をクリックする。

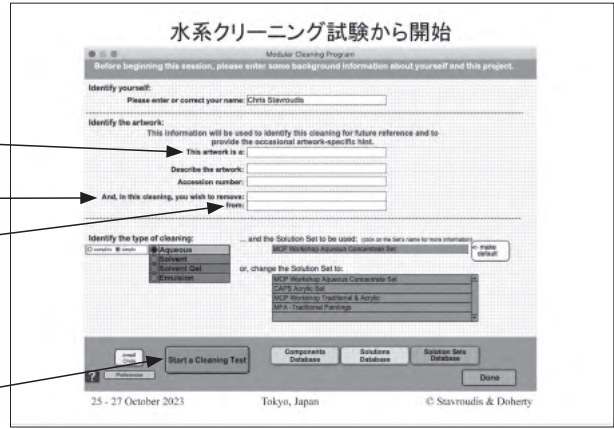


図 2-23

(MCP画面、図 2-23, 24)

- 1 最初の検索はpH調整水から始める。pH調整水のpHを
このリスト (Select rinse solutions below to enter test
information for clearance solutions alone) の下の枠)
から選ぶことができる。
- 2 その後、水の特性を変えたい場合は、[Yes: But
Modify] をクリックする。

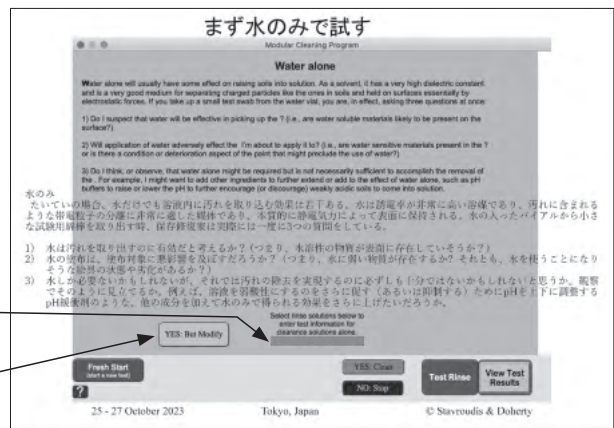


図 2-24

これがMCPの最初の開始の場面

基本的には、pH調整水でpHだけを変えて試験する。それから、溶液がより良く機能するように変更を加える。

- 3 [decrease pH buffer] または [increase pH buffer] でpHを変更できる。
- 4 キレート剤を入れたい場合は、[Yes: But Modify] をクリックすると次の項目が表示される。

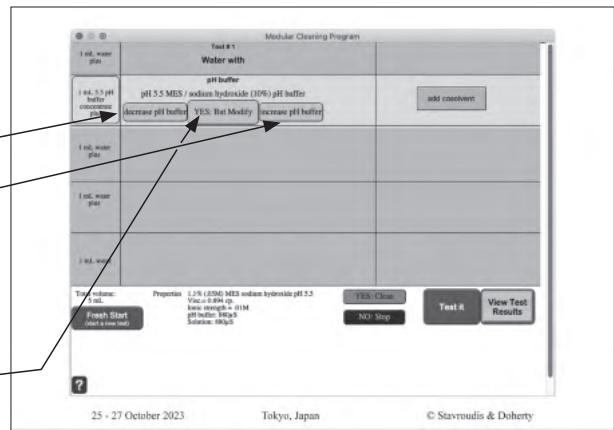


図 2-25

キレート剤の種類は、左 [decrease chelator] と右 [increase chelator] のボタンで選択することができる。

- 5 キレート剤を入れた後にpHを変えたい場合は3と同じように [decrease pH buffer] または [increase pH buffer] をクリックする。
- 6 次に、界面活性剤を入れたい場合は、[Yes: But Modify] をクリックすると、界面活性剤の項目が表示される。

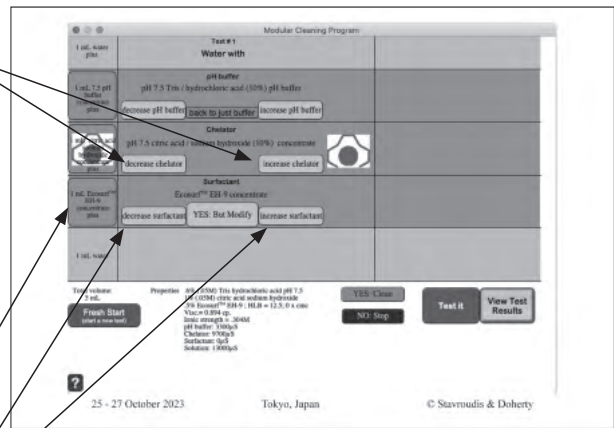


図 2-26

界面活性剤の種類は、左 [decrease surfactant] と右 [increase surfactant] のボタンで変えることができる。

- 7 [Yes: But Modify] をクリックするとゲル化剤の項目が表示される。

上記の操作により、5つの構独立成要素を含む溶液ができあがる。

ワークショップでの例：

例 A

例えば、溶液を作るために、1gのキサンタンガム、1 mLのpH 5.5の緩衝液、1 mLのpH 5.5のEDTAの濃縮液、界面活性剤としてPluronic® F-127を1 mL、1 mLの水を取る。これらを混合し合計すると、常に5 mLになる。

(図 2-27)

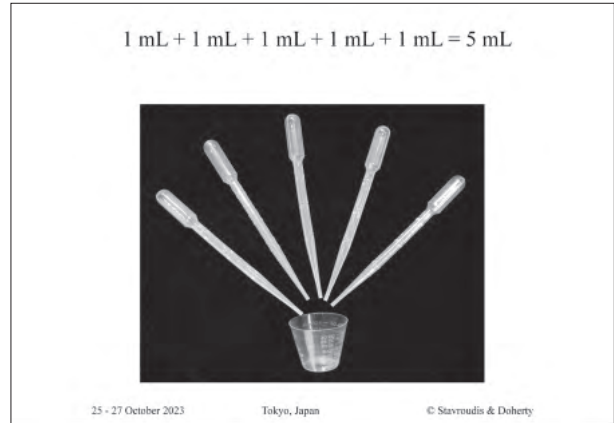


図 2-27

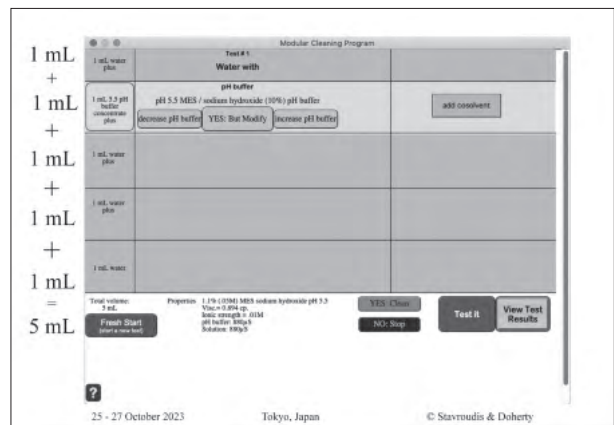


図 2-28

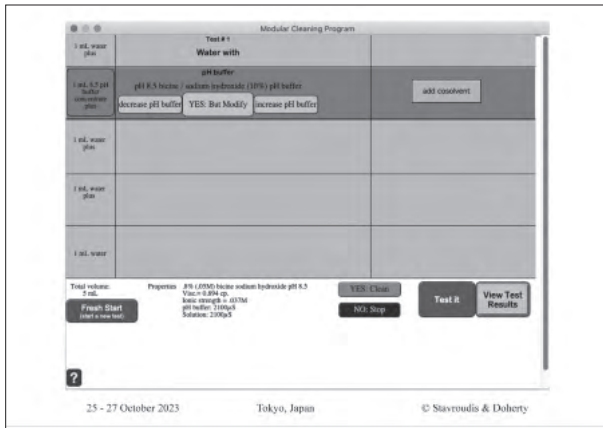


図 2-29



図 2-32

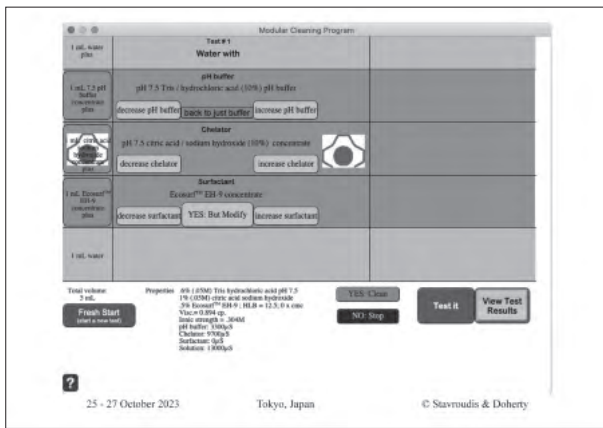


図 2-30



図 2-33



図 2-31

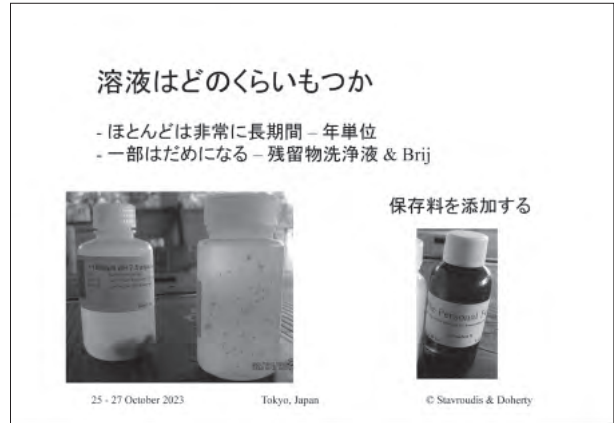


図 2-34

例 B

キレート剤の入ったpH緩衝液を作りたいときは、例えばpHが7.5の緩衝液 1 mL。pH 7.5のEDTA溶液 1 mL。これだけを加えて、あとの 3 mLは水を足せば、全体で 5 mLになる。(図 2-30、MCP画面)

いくつかの溶液については、カビが生じてしまうので防腐剤を入れる。(図 2-34)

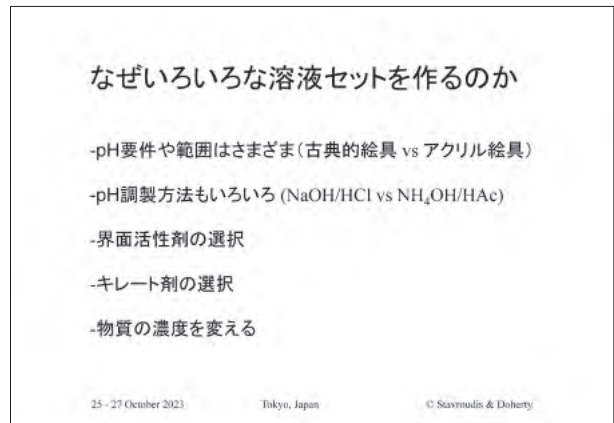


図 2-35

【実践】 2. MCP溶液の調整方法、2-3. 防腐剤 参照。



図 2-36



図 2-38

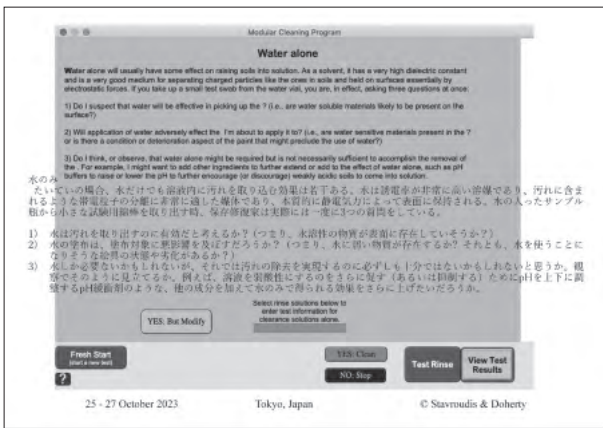


図 2-37



図 2-39

クリーニングテストの各段階で情報を記録することが可能である。

次に、キレート剤を入れてテストする。まず、クエン酸から試してみる。1 mLのpH緩衝液と1 mLのクエン酸のキレート剤、3 mLの水で溶液を作る。

小さいカップの中でそれらを混ぜ、綿棒でテストする。(図 2-40, 41)



図 2-40

その結果を [Test Rinse] に記録することが出来る。

例えばこれをテスト 1 番とした場合に、そのカップに 1 と書く。

何をテストしたのか忘れないために、例えば、「経年劣化したワニスのない油彩画の表面から、汚れを除去した」など情報を入力する。実際何のために溶液を調製したのか思い出せるよう、テスト前に [Identify the artwork] の画面(図 2-23、MCP画面)に入力した情報がここに出てくる。

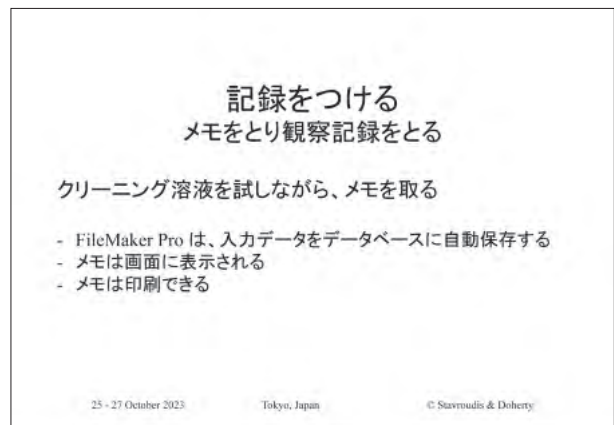


図 2-41

表面の汚れにわずかな効果しかなく、絵具層には全く影響がなかったでしょう。

- そのクリーニング方法で良かったことと、よくなかったことをここに記録できる。
- [click to add image] にクリーニングテスト箇所や綿棒の写真を入れることができる。
- [Continue with Testing] をクリック。
- 溶液は必ず表面から除去すること。

EDTAやクエン酸、Bis-Trisなど粉末を溶かした溶液を使ったときは（乾燥後に固体として作品表面に残るため）、どのように残留物を除去したらよいか？

これらはpH調整水で除去することが可能である。この欄に、例えばpH 7.5のpH調整水で除去したなど、残留物を何で除去したか記録する。

テストを続ける。

次は、pHを一段階下げしてみる。

より強いキレート剤を入れてみる。

界面活性剤を入れてみる。

Ecosurf™の選択が良いと思えば、これをテストしてみる。

1 mLの緩衝液と、1 mLのDTPA、6.5のpH緩衝液、1 mLのEcosurf™の濃縮液、そして、2 mLの水で溶液を作る。全体で5 mLになる。

これは、例えば2番というカップに入れて、それでテストしてみる。これは汚れに対して高いクリーニング効果があり、絵具には影響がない。作業の終わりには、必ずpH調整液を用いて、クリーニングに使用した水溶液を除去すること。

[Continue with Testing] をクリックする。

テストは、5～6種類ほどの溶液で試す。

[Yes, clean] をクリックする。（図2-42、MCP画面）

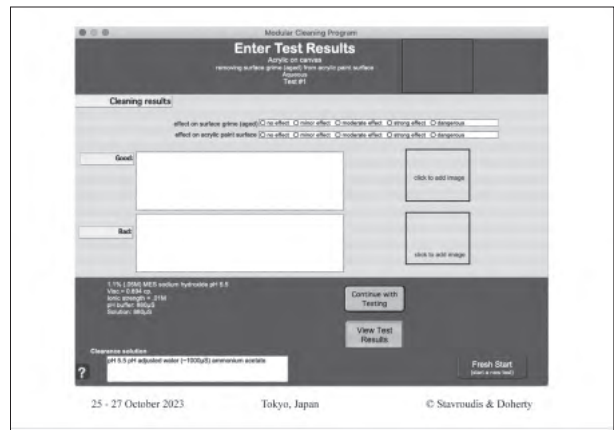


図2-42

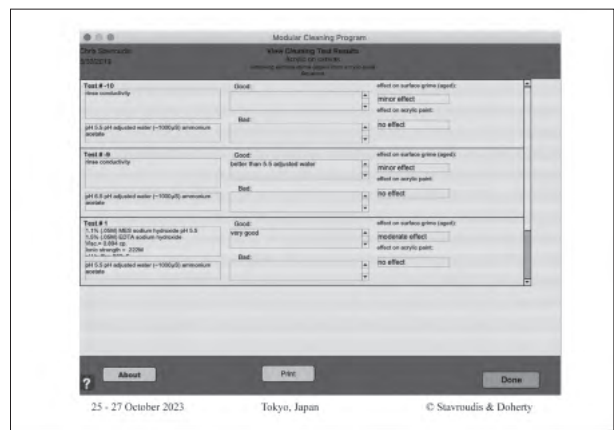


図2-43



図2-44

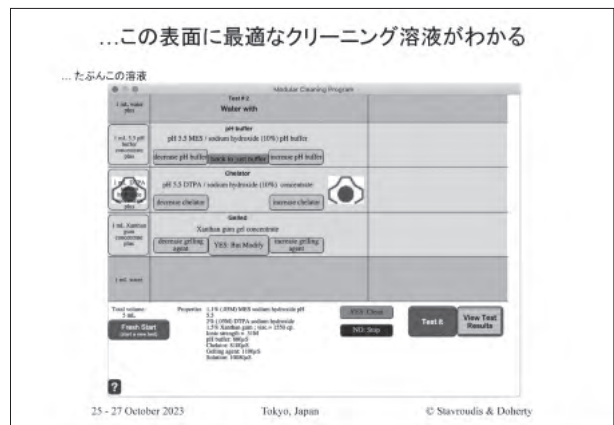


図2-45



図 2-46

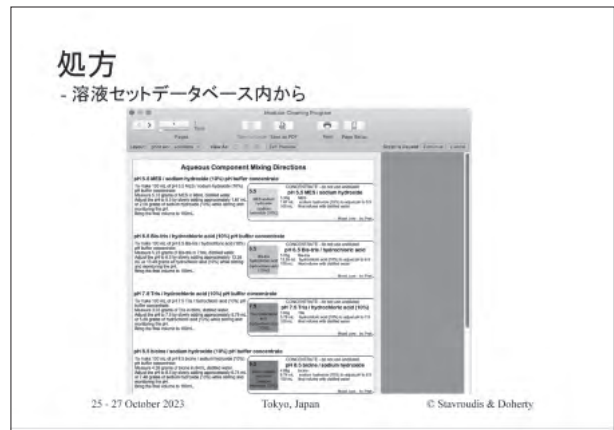


図 2-49



図 2-47

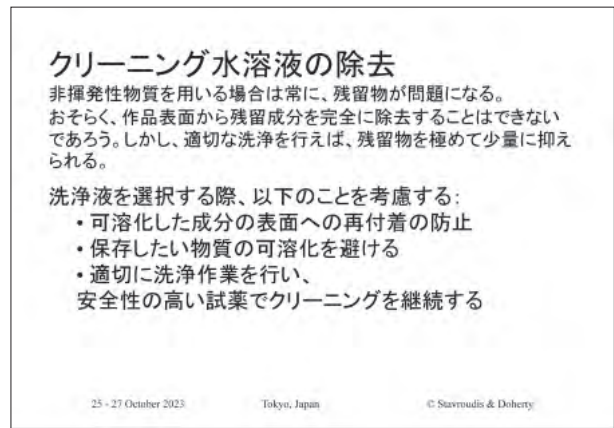


図 2-50



図 2-48

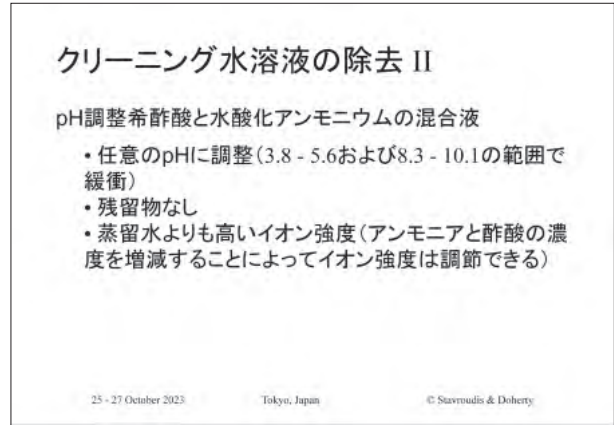


図 2-51

ラベルもプリントアウトすることができる。
 (図 2-48、MCP画面)

調製方法もプリントアウトすることができる。
 (図 2-49、MCP画面)

クリーニングの残留物を除去するときはpH調整水を使う。
 (図 2-50~52)

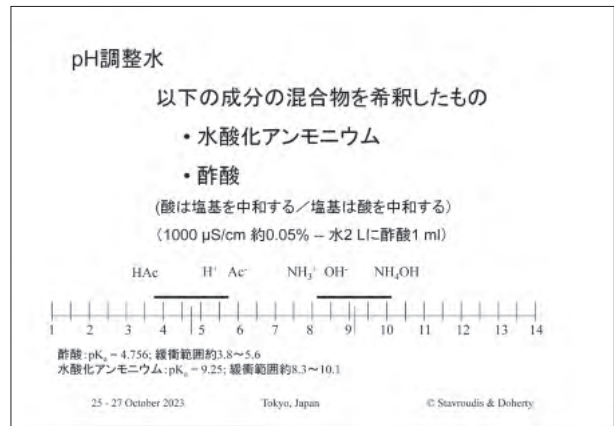


図 2-52

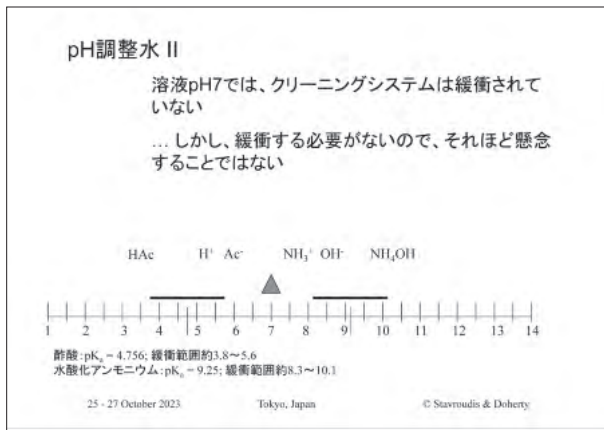


図 2-53

【補足：クリーニングを終える際は、クリーニング剤を除去し作品の表面に残留物を残さないようにする。残留物は、作品に悪影響を与える恐れがあるためである。英語ではこのふき取り作業をrinseと呼ぶ。本書では、この作業に「洗浄」、ふき取りに使う溶液を「洗浄液」という言葉をあてた。後半の実習記録では、テキスタイルのクリーニングのように対象物を液に浸漬する場合も含め広く適合するよう「すすぎ洗浄」という言葉を統一して使用した。】

炭酸入り蒸留水は、pHが低く、私は現代美術のクリーニングでこれをよく使用する。水と二酸化炭素だけなので、残留物が全くない。(図 2-56)

2-4. テクニカルサポート

MCPソフトを保存修復家に無償で提供している。以前は、CoOLというゲティ保存研究所のWebサイトからダウンロードできた。<https://cool.culturalheritage.org/byauth/stavroudis/mcp/> 【補足：2024年7月よりURLが開設された。<https://modularcleaningprogram.com/>】ソフトはFileMaker Proで作られている。ランタイム・バージョンも手に入れることができるので、FileMaker Proのソフトを持っていなくてもよい。(図 2-57)

ユーザーネームとパスワードを入れると、始めて使うときは、このような法的条件の画面が3枚出てくる。

(図 2-59)

不明な点がある場合は、ヘルプボタンを使用する。
[email Chris] というボタンもある。(図 2-61)

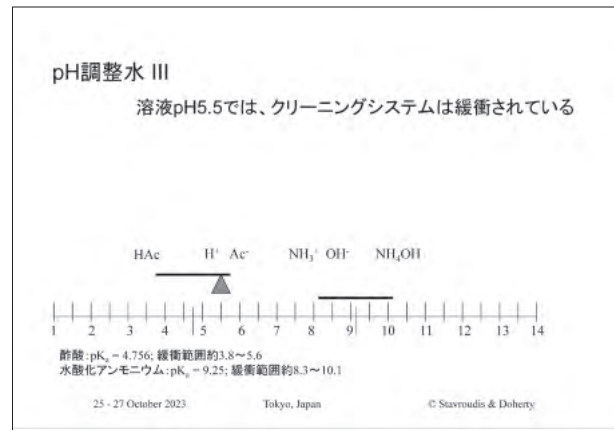


図 2-54

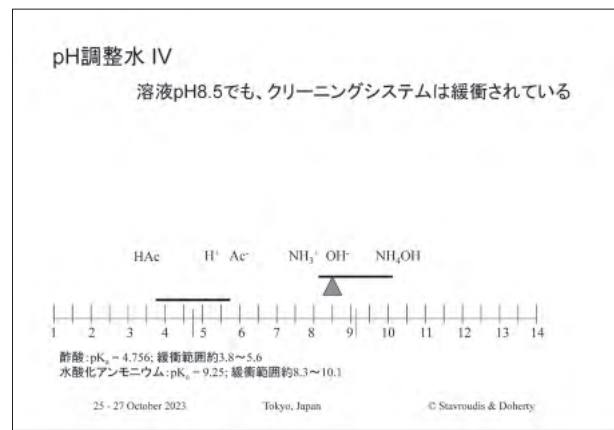


図 2-55

図 2-56

図 2-57

【講義】 2. MCP を用いた水系クリーニング

【講義】 3. MCP を用いた水系クリーニングⅡー水を調整するほかの方法

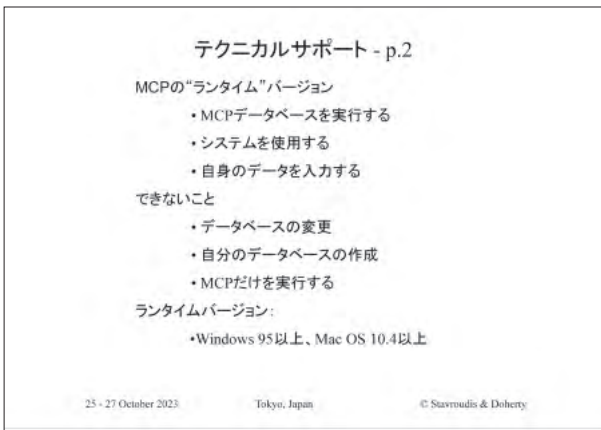


図 2-58

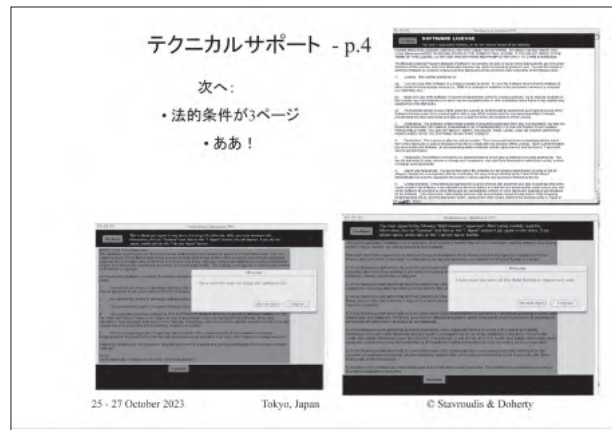


図 2-60

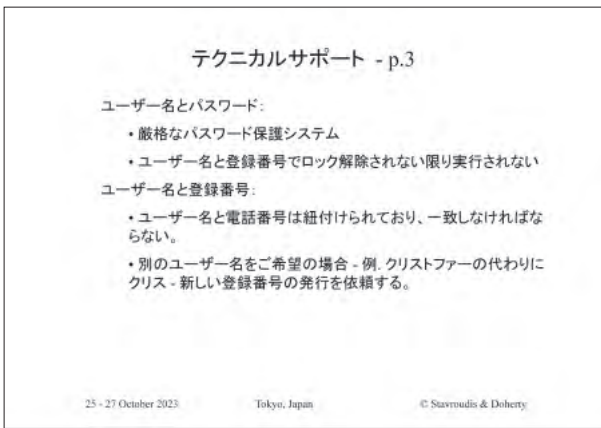


図 2-59

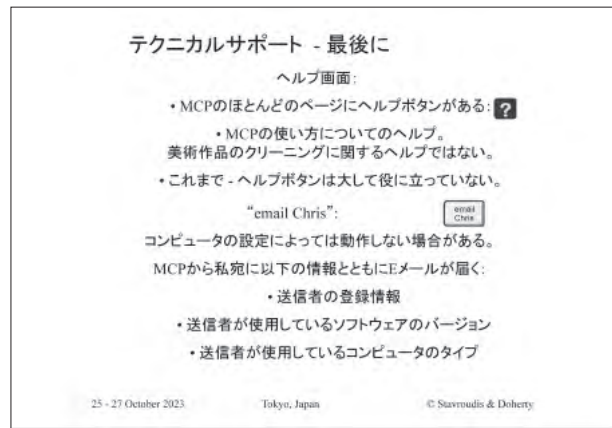


図 2-61

3. MCP を用いた水系クリーニングⅡー水を調整する他の方法

MCPを使ったクリーニングは、期待とは違う驚きをもたらすことがある。(図 3-02)

1908年の絵画の例：これまで処置されたことがなく、額縁から外されたこともない作品。表面はワニスの光沢が不均一に失われ、かさついた印象がある。

(図 3-03, 04)

図 3-05の画像はクリーニング後の作品。MCPの開発を始めた初期に、150年かけて堆積した表面の汚れを除去する処置を行った。それまでEDTAは強すぎると考えていたことから使用したことはなく、この時はpH 6.5のクエン酸でクリーニングを行った。非常にきれいにクリーニングができたが、白濁したような部分が残った。以前は、上からワニスを塗布することでこの部分を目立たないように処置していた。

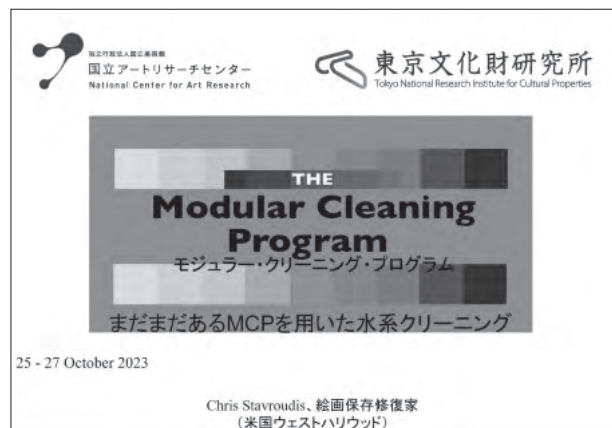


図 3-01

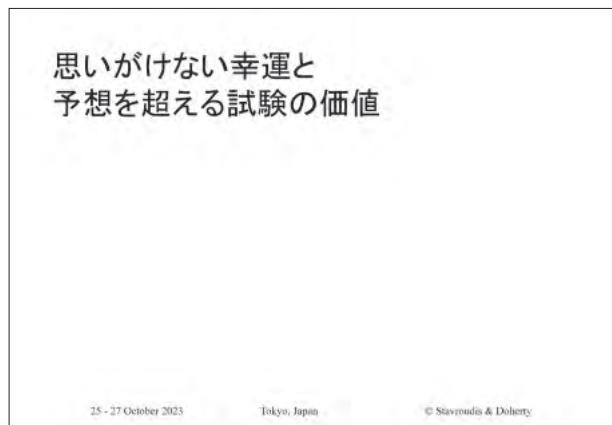


図 3-02

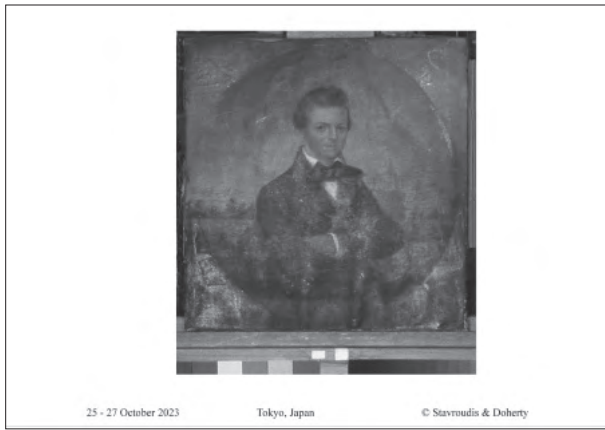


図 3-03

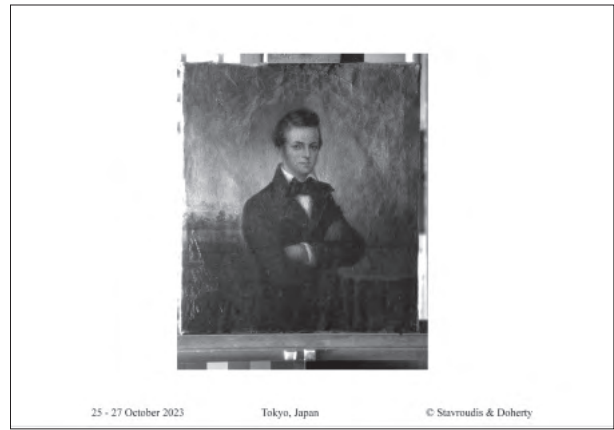


図 3-05



図 3-04



図 3-06

その後、EDTAも試す価値があると思い試みたところ、非常によく作用し、残留物も無く絵はとても新鮮な印象になった。ただし、黒い蝶ネクタイの部分は、何らかの理由でEDTAには影響を受けやすい一方、クエン酸塩には影響を受けにくかった。したがって、蝶ネクタイの部分はクエン酸塩で、それ以外はEDTAでクリーニングした。

(図 3-05, 06)

フランス人画家Tissot作品の例：

変色したワニス層の上に、塵埃やこびりついた汚れの層がある作品。ワニスを除去すべきか審美的に判断するために、まずは汚れを除去することが目標であった。汚れを取り除くのに最良の溶液を選定するため、小さな作品ではあったが、MCPを用いてクリーニング試験を11回も行った。(図 3-07)

クリーニングテストの際には、小さい綿棒を使う。残留物除去用の溶液を浸した大きめの綿棒を常に準備しておくことを忘れないようにすること。(図 3-08~10)



図 3-07



図 3-08



図 3-09



図 3-10

効果的なMCP溶液を見つけるために、自然に汚れが付着した地塗りだけのキャンバスを用いてクリーニングテストをした写真である。(図3-11)

水系クリーニングシステムでは5つの独立構成要素(直交成分)として、pH、導電率、キレート剤の有無、界面活性剤の有無、ゲル使用の有無が基礎となる。これら5つの独立構成要素に加え、他にも私たちは下記のようにクリーニング作用を制御し調整することができる。

- a. 界面活性剤の組み合わせ
- b. 酵素の添加
- c. 溶媒を加える(共溶媒)
- d. 共通イオン効果の利用

(図3-12, 13)

界面活性剤の組み合わせ：

界面活性剤はアクリル絵具に含まれているため、その組み合わせはアクリル絵具のクリーニングを行う際に重要なポイントである。

親水性—親油性バランスの数値であるHLB値とは、界面活性剤の性質や強さを表す値であるがそれほど正確ではない。HLB値の高い界面活性剤とHLB値が低い界面活性剤の割合を変えて混ぜる(またはエタノールを混合する)ことにより、効果的なHLB値を得ることができる点は興味深い。(図3-14)

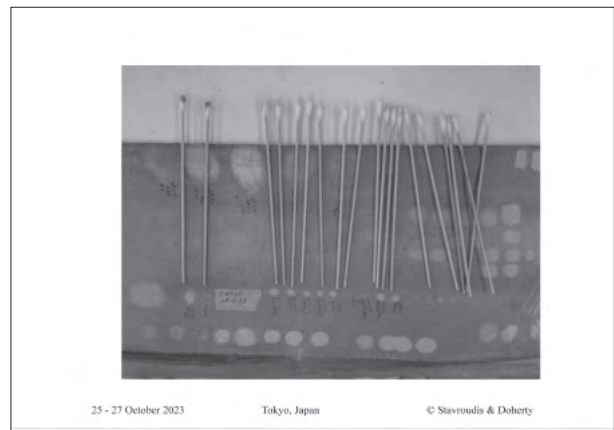


図 3-11

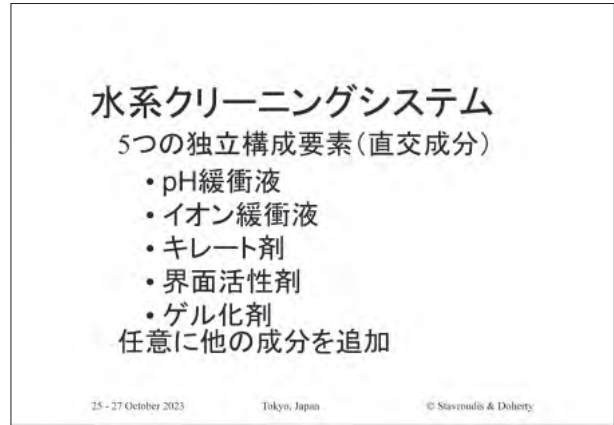


図 3-12

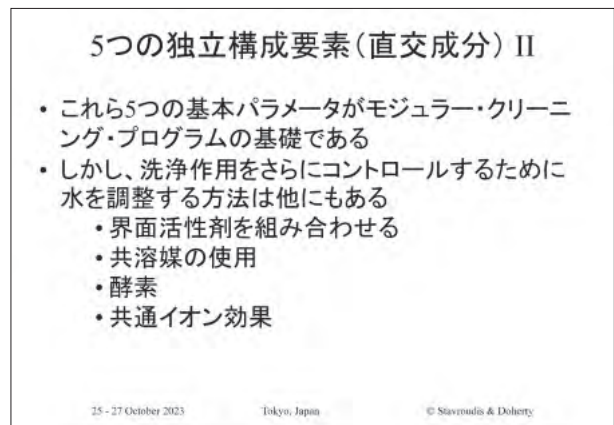


図 3-13

3-1. 共溶媒

ハンセン溶解度パラメータの三次元図を図に示した。図3-16中の★は水を表しており、ほかの溶媒を表す点からは遠い位置にある。水に少量の共溶媒を加えることで、水の極性は他の溶媒が分布している領域に近づく。最良の共溶媒は、ベンジルアルコールである。

ここで、MCPでは共溶媒をどのように表現するか、あるいは概念的にどのように追加するかを説明する。

(図3-16,17)

MCP画面に示した例は、油彩画や彫刻作品などから酸化したワニスを取り除くためのレジソープ（resin soap 樹脂石鹸）である。

水 2 mL、pH 8.5の緩衝液 1 mL、キレート剤のクエン酸 1 mL、そして界面活性剤であるデオキシコール酸ナトリウム 1 mLの計 5 mL。画面下部の [Properties] にはこの溶液の特性値が表示されている。

この溶液は酸化が進んだワニス層を除去するのに有効だが、ワニスの変色部分を除去するのに溶解性が十分でない場合に、共溶媒を加える [add cosolvent] と、効果的に作用する。

例として 3%のベンジルアルコールを加える。図の画面に表示されるように、5 mLのカップの中に0.15 mL、または 4 滴のベンジルアルコールを加える。ベンジルアルコールはアルコールであると同時に芳香族でもある。したがって、アルコールを少し加えることになる。

有機材料の経年劣化において、黄変という現象は不飽和炭素結合の蓄積が原因であり、その除去（溶解）には芳香族溶媒が有効である（図1-16,17）。アルコール基と芳香環を持つベンジルアルコールを、共溶媒としてクリーニング溶液に少量加えることで、黄変したワニスの溶解を「促す」とともに水溶液に溶かし出すことができる。

(図3-17~19、MCP画面)

5つの独立構成要素にプラスして

- 界面活性剤の組み合わせは、アクリル絵具の表面をクリーニングする上で重要なポイントである。もしアクリル絵具の界面活性剤を溶かすとすれば、それはつまり、クリーニングシステムで使用する溶媒に組み入れているということ。
- HLB数の調整
 - 例えば、界面活性剤入りのアクリル表面クリーニング溶液にエタノールを加えて、混合物全体のHLBを低下させるという例

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図3-14

5つの成分にプラスして

界面活性剤の混合物のHLB:

$$\frac{W_A HLB_A + W_B HLB_B}{W_A + W_B} = HLB_{AB}$$

物質	HLB
SLS	40
Brij 700	18.8
XL-80N	12.5
エタノール	7.9

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図3-15

共溶媒

共溶媒を添加すると、たとえ低濃度の添加であっても、溶液のクリーニング力を劇的に変えられる

- 樹脂石鹸溶液/ゲルにベンジルアルコール
- またはn-ブタノールを添加

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図3-16

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図3-17

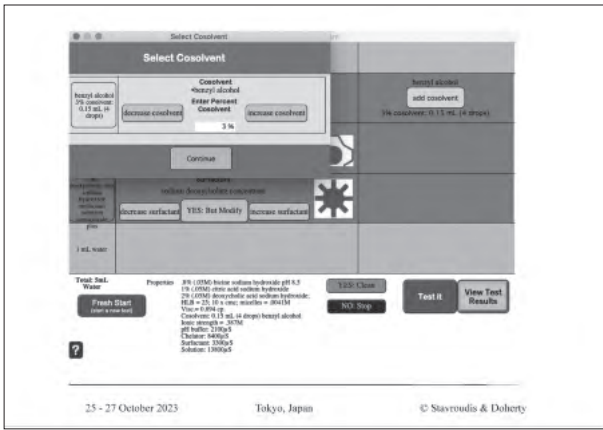


図 3-18

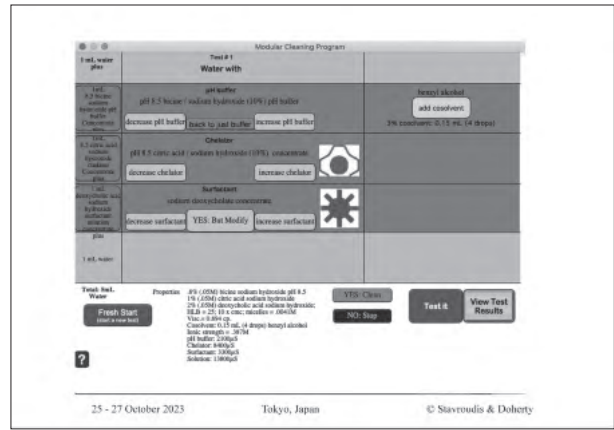


図 3-19

3-2. 酵素

MCPの緩衝液はすべて生体適合性があるので、酵素のための緩衝液を作るのに使うことができる。つまり、MCPの構成要素として使うことができる。脂肪やタンパク質、デンプンを分解する酵素（リパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ）を用いて、水溶性でない大きな分子を、より小さな水溶性の分子に分解する。（図 3-20）

酵素

酵素を添加することで、不溶性の層を分解する化学反応を補助（促進）することができる
MCPのために選択されたほとんどの材料は生物学的システムになじみやすいので、MCP溶液を用いて緩衝液を混合することができる

- リパーゼ - 油を分解して脂肪酸にする
- プロテアーゼ - タンパク質を分解して短いセグメントやアミノ酸にする
- アミラーゼ - でんぷんを分解して短い鎖や糖にする

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-20

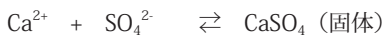
共通イオン効果：

アラバスター、つまり硫酸カルシウムの下塗りがあった場合、水を滴下することによりわずかにこの硫酸カルシウムの層が溶けてしまう（水滴の跡が残る）危険がある。その現象を避けるため共通イオン効果という現象を用いる。

共通イオン効果とは、緩衝溶液の溶質と共通のイオンを加えて平衡を移動させる効果である。

硫酸カルシウムは水中で溶解平衡が成り立っている。

溶解平衡の式は：



ここに、 Na_2SO_4 を加えると溶液中の SO_4^{2-} イオン濃度が上昇し、ルシャトリエの原理がはたらき、 SO_4^{2-} イオン濃度を小さくする方向（右へ）に平衡が移動する（反応が進む）。

このように、溶質と共通のイオンを加えることで、平衡が移動することがある。この現象を共通イオン効果と呼ぶ。下塗りの硫酸カルシウムが溶けるのを防ぐことができる。（図 3-21）

共通イオン効果

漆喰
 CaSO_4
 アラバスター（雪花石膏）
 石膏地塗り

蒸留水

$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$
 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0049\text{M}$

$K_{sp} = 4.62$

$0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$
 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0000024\text{M}$

$K_{sp} = 4.62$

1/2000に
 低下

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-21

MCPを用いた 高度な水系クリーニング

(ひよつとすると結果は良くはならないかも。なのに、とてもややすい！)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-22

水系クリーニングシステム

5つの独立構成要素(直交成分)

- pH緩衝液
- イオン緩衝液
- キレート剤
- 界面活性剤
- ゲル化剤

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-23

イオン強度と導電度II

- 導電率は、イオン強度だけでなく、溶液中のイオンの移動度も測定する
- 大きなイオンは小さなイオンよりも“渋滞”にはまって身動きがとれなくなる”
- 溶液中のイオン種濃度が上がるにつれて“渋滞”量が増え、溶液の導電率は期待するほどには上昇しない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-27

イオン強度

$$I = 1/2 \sum M_a \times z_a^2$$

M – モル濃度(濃度)
z – イオンの電荷

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-24

導電率の測定

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-28

溶液の導電率

純水	薄い塩水	さらに希釈した塩水	塩分の高い水
ほぼ0 μS/cm (0.02 μS/cm)	(0.003%) 64 μS/cm	(0.03%) 617 μS/cm	(3%) 48,600 μS/cm

期待値の64,000 μS/cmではない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-25

絵具表面のイオン環境

例: 経年劣化した、ワニスが塗られていない油彩画

絵具の表面や内部には多くのイオン性物質が存在する

カルシウムやマグネシウムを介して絵画表面に固着した汚れ

可溶性の塩類不純物を含む顔料

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-29

イオン強度と導電率

溶液	イオン強度	導電率
0.01M NaCl	0.01M	1,185 μS/cm
0.01M HCl	0.01M	4,118 μS/cm

- イオン強度と導電率の関係は単純ではないが、導電率の測定は非常に簡単である
- デバイ・ヒュッケル方程式によって関連づけられる(この名前とてもいいね)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-26

絵具表面はこのイオン環境に適応している(それがどういうことにせよ)

絵具表面をスポンジだとみなしてください

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-30



図 3-31

作品をスポンジに例えると、スポンジの中にはイオン性物質が多く含まれている。(図 3-30,31)

その表面に水溶液/蒸留水を滴下してみる。

(図 3-31) 低張性の溶液/蒸留水を滴下した場合: イオン性物質はスポンジ側から溶液側に拡散する。

(図 3-34) 等張性の溶液を滴下した場合(例: 調整水): 多少行き来するかもしれないが、実際にそれを助長するものは何もない。スポンジとの相互作用が最も少なくなる。

(図 3-33) 高張性の溶液を滴下した場合: 溶液がスポンジ側に移動し、スポンジ表面を膨張させる。(図 3-31~34)

例えば絵画作品がスポンジではなく、表面に膜がある場合、浸透圧について配慮しなくてはならない。(図 3-35)

3-3. イオン強度と浸透圧

熱力学的に、半透膜で分かれている濃度の異なる溶液を一緒にしようとする、水分子だけが膜を通過して、同じ濃度になろうとする。

例えば、赤血球を塩分の多い水に入れると、赤血球から水分が押し出され、赤血球は陥没する。赤血球を蒸留水に入れると赤血球が破裂するまで水が送り込まれる。(図 3-36)

使用するクリーニング溶液は、作品表面と等張であることが大切である。しかし何が等張であるかを判断しなければならぬことは難しい。絵画作品ではpHと導電率を測定できるが、値は非常に信頼できないと思っている。

(図 3-37~43)



図 3-32



図 3-33

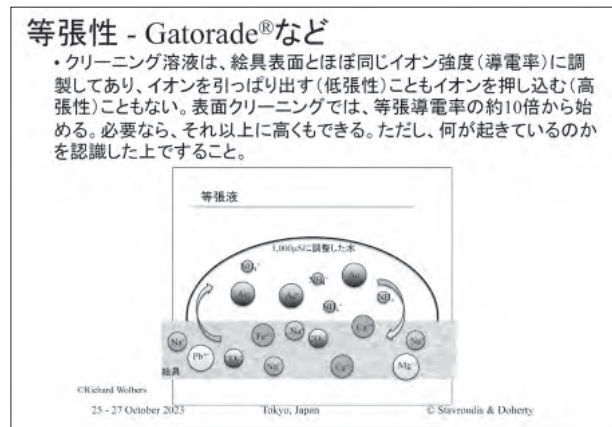


図 3-34

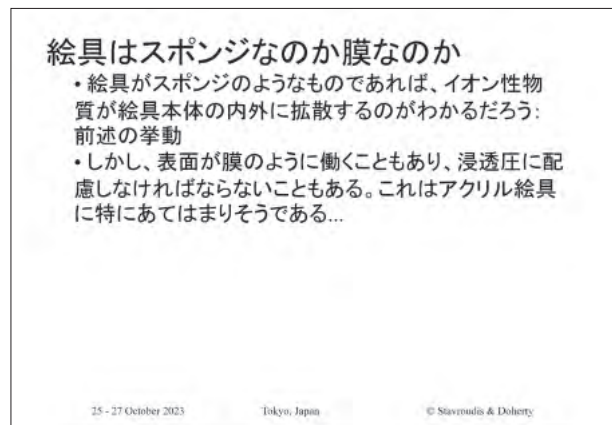


図 3-35

浸透圧

• 浸透圧とは、半透膜の両側にある溶液間の濃度差によって生じる圧力のこと。Jacobus Henricus van't Hoffが最初に浸透圧の計算式を提唱した ...

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-36

浸透圧

$$\Pi = iMRT$$

絶対浸透圧 (Morse の式)

- i - van 't Hoff 定数
- M - モル濃度
- R - 気体定数
- T - 絶対温度 (° K)

(私たちはRTの部分をあまり気にしない) しかし...

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-40

浸透圧

• 自分で描画する時間はなかったが、ウィキペディアが助けてくれました:

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-37

浸透圧とイオン強度

$$\Pi = RT \sum M_a \times i_a$$

i - van 't Hoff 定数 (溶液中の化学種の数を数える)

- i = 1 (非イオン種)
- i = 2 (例えば NaCl)
- i = 3 (例えば Na₂SO₄)

$$I = \frac{1}{2} \sum M_a \times z_a^2$$

z - 電荷 (イオン種の場合)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-41

浸透圧: 魚に塩をふる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-38

浸透圧とイオン強度 II

化学物質	分子量 MW	イオン強度	浸透ポテンシャル
糖 (グルコース)	180.1	0	1 x M
ポリエチレングリコール	3350	0	1 x M
NaCl	58.4	1 x M	1 x M
Na ₂ SO ₄	142.0	3 x M	3 x M
MgSO ₄	246.5	4 x M	2 x M
クエン酸トリアンモニウム	243.2	6 x M	4 x M
(Na) ₂ EDTA	380.2	10 x M	5 x M

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-42

浸透圧:

...だが、砂糖を振って魚の水分を抜くこともできる (味はたぶん最悪)、蜂蜜の中に魚を入れて干すこともできる (さらにまずくなる)

要するに、浸透圧はイオン性物質によるだけではなく、水に溶ける非イオン性物質によっても生じる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-39

膜なのかスポンジなのか、それとも両方か

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-43

絵具と等張な溶液を用いる

- 絵具面がスポンジのようであろうと半透膜のようであろうと、絵具表面に水分を付与する場合は、等張液で作業する方法が最も安全である

それでよいが、しかし、絵具と等張なクリーニング溶液はどのようにして調製すればよいのか

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3 -44

絵具表面の導電率とpHの測定

- そして、滴の導電率を読み取る
- 導電率の測定値が出たら、電気伝導率計から滴を抜き取り、pH計の試料ウェル(センサー部分)に入れる
- そして滴のpHを読み取る

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-48

絵具表面の導電率とpHの測定

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3 -45

絵具表面の導電率とpHの測定 – もっと良いやり方

- アガロース(精製寒天)を精製水で満たしたスポンジとして使う

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-49

絵具表面の導電率とpHの測定

- 絵の表面に脱イオン水(または蒸留水)を少量滴下

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3 -46

絵具表面の導電率とpHの測定 – より良い方法

- 長方形のブロックは一定の厚さにトリミングすることができるので、計測計への収まりがよい

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-50

絵具表面の導電率とpHの測定

少し時間が経ってから(数秒か1分?)水滴を吸い戻し...

電気伝導率計の試料ウェル(センサー部分)に入れる。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3 -47

測定方法の比較

試験	導電率	pH
水滴 - 1分	350 μ S	6.1
長方形ブロック - ブランク	37 μ S	
長方形ブロック - 2分	220 μ S	6.1 - 6.3
長方形ブロック - 長時間	350 μ S 底部 270 μ S 上部	5.9 乾燥 6.1 湿潤
円筒形ブロック - 2分	90 μ S 湿潤	6.5 湿潤

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-51

pHと導電率の測定

絵画表面	導電率	pH
現代画; ワニスあり	2.5 μ S	6.8
ワニスなし、20世紀初期	830 μ S (0.83 mS)	6.9
同じ画家のさまざまな絵画	200 μ S	6.4
ワニスなし 1950年代	220 μ S	5.7
ワニスなし 1960年代	200 μ S	6.2

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-52

紙の処置における pHと導電率

2016年12月7~9日にスミソニアン・アメリカン・アート・ミュージアムで開催されたFAIC主催の導電率ワークショップより。

写真撮影: Daria Keynan

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-54

pHと導電率の測定

絵画表面	導電率	pH
0世紀初期 - 区画#1	410 μ S	5.0
20世紀初期 - 区画#2	350 μ S	5.0
ワニスなし - 汚れている	1,140 μ S	4.7
表面クリーニング後	107 μ S	5.8

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-53

紙の処置における pHと導電率 II

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-55

3-4. 絵具表面の導電率と pH 測定

紙の修復では、導電率を測定することが重要である。

図 3-54は小さなカップの水に変色した紙を浸漬させた実験：

脱イオン水に、アンモニアを少し加えてpH 9とし、水酸化カルシウムを含む水に浸漬させた。

例① pH 6.5、1,000 μ S/cmの水と6,000 μ S/cmの水。水の導電率を変えるだけで紙から色を抽出する量の違いがわかる。

pH 8.5で1,000 μ S/cmと6,000 μ S/cmの水を用いた時も同様。これは漂白剤やキレート剤を加えたのではなく、水の導電率を変化させるだけである。

例② 紙の修復家にこの図を見せたところ、「とてもいい実験だけれど、導電率が高すぎる」と言われた。

写真の一番下の試料群は、導電率12,000 μ S/cmで、pHを変えた水に色のついた紙を浸漬させたもの。

上下は導電率が6,000から12,000 μ S/cmへと変化させた試料。12,000と10,000 μ S/cmの2つを比較すると低い導

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-56

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 3-57

電率 (10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) の時に、より色を抽出することができている。また、脱イオン水だけでも写真のように変色が取れている。

紙の膨張を防ぎたい場合は、低い導電率を使えば、着色物質はあまり除去できないものの、膨張はそれほど起こらない。ニューヨークのDaria Keynanは、近現代の紙を専門的に修復する保存修復家で、自分の工房で預かった全ての紙の表面の導電率を測定した。紙の表面の導電率が、溶液の導電率に一致している場合は膨張しない。実際には、彼女は測定した数値の10倍の導電率を使ったと私は考えている。

現代の紙は濡らすと寸法が変わりがちだが、導電率を調整することで、彼女は水の影響を最小限にしている。

(図3-54~55)

紙の導電率と等張にする、という考え方をMCPに採用する。MCP画面では、測定した表面のpHや導電率を入力する欄があり、クリーニング溶液の導電率を定めることができる。通常、クリーニング溶液は測定した導電率の10倍の導電率を使用する。(図3-56~57)

緩衝液のみの場合、例えば作品表面の導電率が300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であれば、クリーニング溶液はその10倍の3,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調製する。

緩衝液 1 mL (800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) に12滴の硫酸ナトリウムを加え、導電率を3,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整する。

ここで、硫酸ナトリウムを加える場合は問題ないが、キレート剤を加える場合には問題が生じる。キレート剤は複数の酸性基を持ち(例:クエン酸は4つ)、イオン強度(導電率)を大幅に上げる。

導電率を3,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に抑えるために、

緩衝液を3滴

キレート剤を11滴

を使用する。これでは恐らく十分ではなく、「導電率を低く保つ」という目的を達成するためには、キレート剤をさらに加えるという手段は不可能である(導電率を低く保つために、キレート剤は量を抑えなければならない)。つまり欠陥のあるシステムである。

MCPの水系クリーニングシステム通りに、キレート剤 1 mL使った場合は、導電率は18,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に上がる。

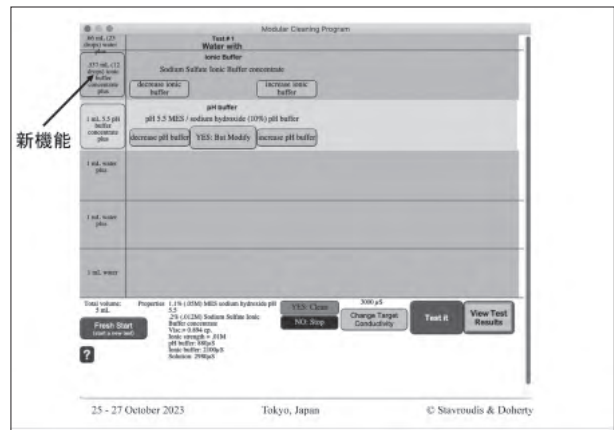


図3-58

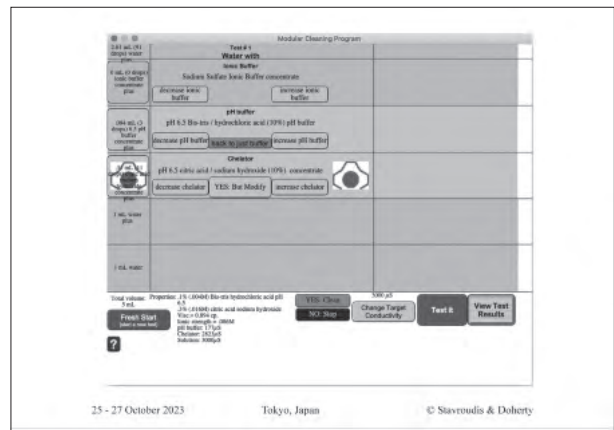


図3-59

このような複雑さと面倒さを付け加える必要があるのか

- 私にはわからない!
- この理論は非常に魅力的
- 複雑なものほど常に優れているのか
- そんなことはないだろう
- 計測計は高価!
- このようにより複雑なシステムを用いれば、クリーニング結果は改善して安全性も高くなるのか

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図3-60

?

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図3-61

絵画をクリーニングするために適正と考えられているキレート濃度は、18,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である。3,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に下げられる場合はかなり希釈しなければならず、それではキレート剤はうまく働かない。そこまでして導電率にこだわる必要があるだろうか？（図3-58）

4. 溶媒と Solvent gel（有機溶媒を用いた粘性溶液）

MCP Solvent gelシステム

MCP 水溶液システムと同じ概念により、Solvent gel についても、濃縮された構成要素を混ぜ合わせてさまざまなバリエーションを作るシステムを確立した。私は Carbopol® などの Solvent gel についてはあまり信じていないこともあり、今日は触れない。

4-1. 溶解度理論のシンプルな考え方

溶解度理論を「似たもの同士が溶ける」という観点から考える。「似たもの同士」というのは、化学的な数値や構造に基礎をおいて考えるべきである。

互いに類似した2つの分子がある場合、それらは引きつけ合う傾向がある。(溶媒分子が物質分子と相互作用することで、溶媒分子と物質分子が混ざり合った溶液を形成する)。これが溶解度理論の基本となる。

例えば、液体中に分子が2つあるとする。「溶解させる」つまり「分子を引き離す」ためにはエネルギーが必要である。(図4-01~04)

【講義】 3. MCP を用いた水系クリーニングⅡ—水を調整するほかの方法

【講義】 4. 溶媒と Solvent gel（有機溶媒を用いた粘性溶液）

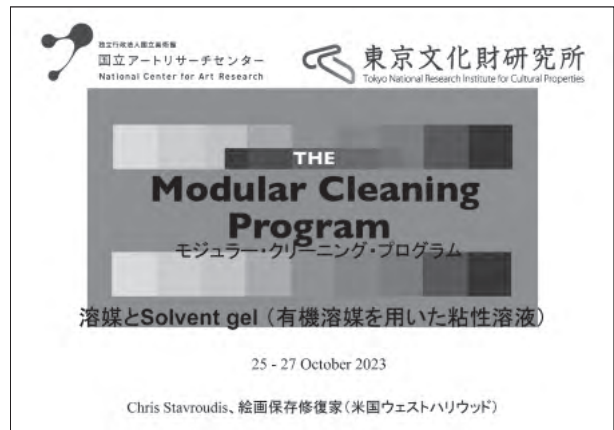


図4-01



図4-02

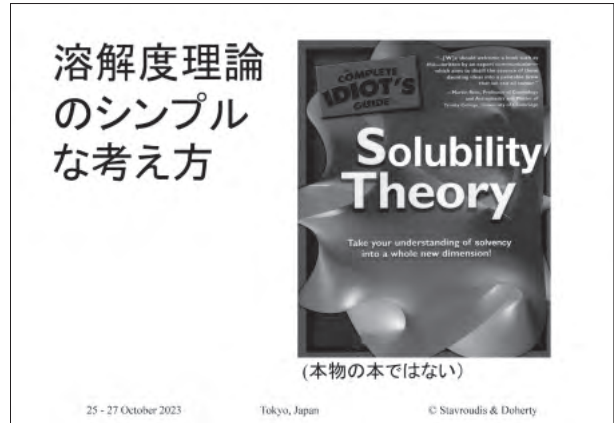


図4-03

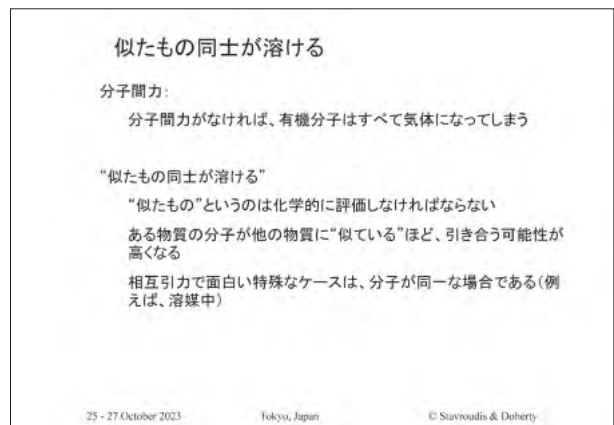
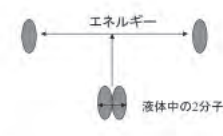


図4-04

基礎的な思考実験:
純溶媒を考えてみてください

- 液体である
- 分子同士を結びつける何らかの吸引力がある
- それを定量化しよう



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-05

もっと実用的に: モルではなく体積で定量化する:
モル体積: $V_M = MW/\text{密度}$
[密度 = g/mL MW (分子量) = g/モル]

	V_M (mL/モル)
エタノール	58.5
アセトン	74.0
トルエン	106.8
n-ヘプタン	147.4

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-07

溶媒分子2個を引き離すのに必要なエネルギー:
1モル分の溶媒分子を引き離すのに必要なエネルギー: $-U$
 $-U = \Delta H_V - RT$ (室温)
25°Cにおけるモル蒸発エンタルピー: ΔH_V

	$-U$ (kJ/モル)	ΔH_V @ 25° (kJ/モル)
エタノール	39.84	42.32
アセトン	28.51	30.99
トルエン	35.62	38.10
n-ヘプタン	34.09	36.57

あまり明確でない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-06

凝集エネルギー密度 (CED)
凝集エネルギー ÷ モル体積
- 体積あたりの凝集エネルギー

	CED
エタノール	681
アセトン	385
トルエン	333
n-ヘプタン	231

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-08

分子同士は何らかの力で結びついている。その分子を引き離すのに必要なエネルギーを表している数値 (と溶媒の強さとの関連) について、4つの溶媒 (直鎖脂肪族のヘプタン (n-ヘプタンを指す)、芳香族のトルエン、そしてアセトン、エタノール) を例にとって考える。

溶媒をとらえる値として、モル蒸発エンタルピー値 (ΔH_V) と1モル分の分子を引き離すためのエネルギー ($-U$)、モル体積 (V_M) の値を表に示したが、(クリーニングにおいて物質を溶かす) 溶媒の強さとの関係は全くない。(図4-05~09)

凝集エネルギーをモル体積で割った凝集エネルギー密度 (CED) を表に示す。この CED 値の平方根をとった値がヒルデブランド溶解度パラメータ (δ) である (図4-09)。

ヒルデブランド溶解度パラメータとヒルデブランド-スコットの方程式を図に示した。式から、溶解度が沸点と関係していることがわかるだろう。(溶媒を沸騰させると分子がばらばらになるので、分子をバラバラに引き離すエネルギーと沸点を関連付けることは理にかなっている)。

(図 4-09, 10)

ヒルデブランド溶解度パラメータ (δ)
CEDの平方根 - 溶解度パラメータ、全溶解度パラメータ、ヒルデブランド溶解度パラメータ、または凝集度パラメータ

溶媒	CED	δ
エタノール	681	26.5
アセトン	385	20.0
トルエン	333	18.3
n-ヘプタン	231	15.3

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-09

ヒルデブランド溶解度パラメータ (δ)
$$\delta = \sqrt{(\Delta H_V - RT)/V_M}$$

ヒルデブランド-スコットの式:
 • 溶媒の沸点のみに基づくモル蒸発エンタルピーの推定値!
 • $\Delta H = -12340 + 99.2(T_b) + 0.084(T_b)^2$
 したがって

$$\delta = \sqrt{(12340 + 99.2(T_b) + 0.084(T_b)^2 - RT)/V_M}$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-10

溶媒・溶質の概念:
 実は同じもの

- 溶質は溶媒に溶けている
- 溶媒が溶質に似ているほど、溶質は溶媒に分散しやすくなる
- 自明な例: 溶媒と溶質が同一である場合、溶液は(自分自身によく分散している)

エネルギーを加えて溶質分子を分離する。溶液は、溶媒と溶質の新たな相互作用からエネルギーを取り戻す。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-11

ヒルデブランド溶解度パラメータの問題:

n-プロパノール: $\delta = 24.5$
 ジメチルホルムアミド(DMF): $\delta = 24.8$

- 溶媒は非常に多様
- 溶解度パラメータは合計値である
 - 多種多様な分子間相互作用の合計

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-12

ここでこのパラメータの注意点は、ヒルデブランドの溶解度パラメータ値が類似していても、物質が溶解しないことがある点である。

例として n-プロパノールとジメチルホルムアミド(DMF) の値をみると、値が近いにもかかわらず実際は全く異なる挙動を示す溶媒である。ヒルデブランド溶解度パラメータとは、多種多様な分子間相互作用の合計値であることを理解すべきである。

n-プロパノールの3つの分子間相互作用

DMF の3つの分子間相互作用

それぞれ異なるが、「足し算した値は同じになる」。

(図 4-12)

4-2. 分子内力の成分—分散力・双極子力・水素結合力

分子間に働く力には、分散力、双極子相互作用、水素結合力がある。

- 分散力とは、最も弱い分子間力で、すべての分子には分散力がある。
- 双極子相互作用とは、分子間の静電引力。
- 水素結合力は、分子間力の中で最も強い。

アルコールは、酸素原子が水素原子をととても強く引きつけ、非常に強い水素結合力を持つ。先述したヒルデブランド溶解度パラメータでは、アルコールが一番強い値を示したが、これは水素結合が影響している。また、水が液体である理由は、O と H の間の強い水素結合が影響している。

各相互作用 (分子間力) の詳細は図に示した。

(図 4-13)

分子間力の成分:

- 分散力
- 双極子力 (双極子相互作用)
- 水素結合力

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-13

分散力

- 最も弱い
- すべての分子間に存在
- ファンデルワールスカまたはロンドン分散力
- 量子力学に基づく
- 似たもの同士が引き合う
- アルカン

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-14

分散力 I

- アルカン
- メタン- CH_4
 気体
 mp -182.4°C (-296.3°F)
 bp -161.6°C (-258.9°F)

気体である理由

- 分子間の重なりや接触領域がほとんどない
- 力は弱い

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

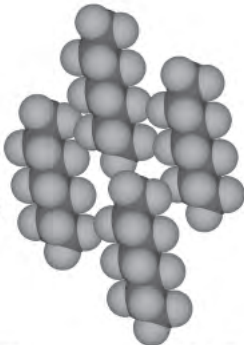
図 4-15

分散力 II

- アルカン
- n-ヘプタン - C₇H₁₆
液体
mp -90.6°C (-131.1F)
bp 98.5°C (209.3F)

液体である理由

- 分子間の一部の領域に重なりと接触がある
- 力は弱い

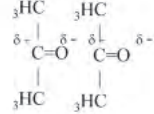


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-16

双極子力 (双極子-双極子相互作用)

- 極性力と呼ばれることもある (混乱を招く...)
- 双極子間の静電引力 (永久双極子と誘起双極子)
- ケトン



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

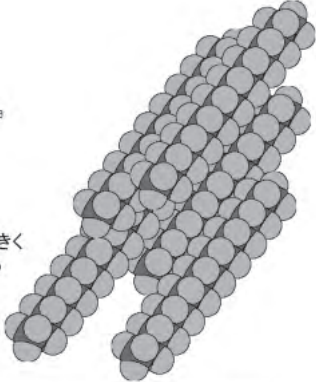
図 4-18

分散力 III

- アルカン
- オクタデカン - C₁₈H₃₈
蠟質 (寒い日)
mp 28°C (82F)
bp 316°C (600F)

固体である理由

- 分子間で重なりが大きく分子同士接触している
- 引力が強い



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-17

水素結合力

- 最も強い分子内力
- 電気陰性度の強い原子に結合した水素と、別の電気陰性度の強い原子との間に弱い結合を形成する
- アルコール

$$\begin{array}{c} \text{R-O} \cdots \text{H-O-R} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-19

溶解度理論は、水素結合がある場合は適応できなくなる。アセトンは自身とは水素結合しないが、水素受容体の酸素があるため、アルコール基を持つ分子と水素結合することができる。

経年劣化 (酸化) する最初の段階で生じるアルコール、つまり、酸化した表面に存在する OH 基とアセトンは水素結合する。したがってアセトンは、表面の酸化が進んだ (経年劣化した) 表面 (ワニス層) にとって効果的な溶媒となる。

例：絵画保存修復家が、天然樹脂の 1 つであるダンマル樹脂のワニスを除去する溶媒を調製するとき、ダンマル樹脂はアセトン中では溶けない。しかし経年劣化で酸化すると、古いダンマルワニスはアセトンに溶解し除去できる。これはダンマル樹脂は酸化すると、OH 基をもつ構造になるために起こる。(図 4-21)

水素結合力 - 問題点

- 結合の形成には、水素結合供与体と水素結合受容体が必要
- 一部の溶媒は供与体と受容体の両方の機能を持つ - アルコール & 水

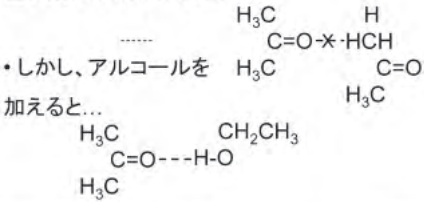
$$\begin{array}{c} \text{R-O} \cdots \text{HO-R} \quad \text{H-O} \cdots \text{H-O} \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-20

水素結合力 - 問題点 II

- しかし、ケトンには受容体部位しかない
- ケトンそのものに水素結合はない (ものの、強い双極子引力がある)
- しかし、アルコールを加えると...



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-21

4-3. ハンセン溶解度空間

ヒルデブランド溶解度がすべての分子間に存在する力の集合(足し算)であることから、ハンセン博士はこれを分散力、双極子相互作用、水素結合の3つの力の成分に分解した。

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

δ_d (分散)
 δ_p (双極子)
 δ_h (水素結合)

δ_d 、 δ_p 、 δ_h の3つの力を三軸とし、三次元空間を表現したものをハンセン溶解度空間と呼ぶ。

空間内にて、溶媒は点で、溶かしたい物質は球で表される。溶媒がこの球体内にあれば、その溶媒は、物質を溶かすことができ、球の外側にある溶媒は、溶かすことが出来ない。

1つの溶媒が球の外に位置し、もう1つ別の溶媒も球の外に位置している場合で、その2つの混合溶媒は球の中に入り、物質を溶かすことができるようになる場合もある。このように、溶質分子を溶解する溶液(溶媒)をどのように調製すればよいか、物質の溶解性の予測に用いられるツールだといえる。(図4-22~24)

図4-25は、コンピューターが登場する以前の使用方法である(三次元空間を見ることができないコンピューター・プログラムが無かった時代)。(図4-25, 26)

現在は、コンピューターで溶媒を三次元空間で表現し、パソコン上で空間を回して見ることができる。

(すべての溶媒を表す三次元空間があり、)三次元空間を理解すれば、機能する溶媒と機能しない溶媒を理解することは非常に簡単である。

例：図4-27中の空間のはるか上の方に存在している芳香族溶媒の一点はベンジルアルコール(芳香族かつアルコール基を持つ)で比較的安全である。

ハンセン溶解度パラメータ

ヒルデブランド溶解度パラメータを3つの力の成分に分解

- 分散 δ_d
- 双極子 δ_p
- 水素結合 δ_h


$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図4-22

ハンセン溶解度パラメータ
(ちょっと余談)

Teas 相関図 - ほとんどの保存修復家にとって、この相関図はもうおなじみだが、ハンセン溶解度空間にはなじみがないので、ここで言及する



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図4-23

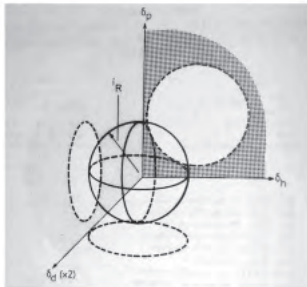
ハンセン溶解度空間

- 3次元が必要
- 溶媒は3次元空間の点として表される
- 溶質は3次元空間の球として表される
- 球の中心の点と半径で特定される
- 球の中心が最適溶解度
- 球体内にある溶媒はすべて溶質を溶解する
- 球の外側にある溶媒は溶質を溶解しない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図4-24

ハンセン溶解度空間 II



出典: "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters" by Allan F. M. Barton, 1983, p.163

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図4-25

例:エタノール、アセトン、トルエン、ヘプタン= 1 : 1 : 1 : 1 の混合物を調製した。

図中の青い4点(直線で結ばれた5点のうちの外側)は、4つの溶媒(エタノール、アセトン、トルエン、ヘプタン)をそれぞれ示し、中心の青い点(直線で結ばれた5点のうちの中心)は四溶媒を混合した溶解度パラメータの位置を示す。これらの溶媒はそれぞれでは対象物質を溶解しない(点が球体の外にある)が、4つの溶媒の混合物は、物質を溶解する(点が球体の内側に入る)。(図4-27)

「実践におけるハンセン溶解度パラメータ(HSPiP)」というコンピューター・プログラムを紹介する。Windowsのプログラムで高価だが、しかし、溶媒でやりたいことはすべてできる。

一方で、Buffalo State collegeのトレーニングプログラムで教えるGregory Smith博士はTeas相関図を本当に信頼しており、毎年学生たちに様々な保存修復材料や溶媒を試験をさせ、それがTeas相関図のどの位置にあるかを調べさせた。それがC. V. Horieの著書『Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings (Butterworths Series in Conservation and Museology)』に掲載されていたTeas相関図である。

ちなみに、Teas相関図は(分散力、双極子力、水素結合力のパラメータを3軸にそれぞれ繋ぎ、)二次元の三角形に表した図で、アメリカ、ヨーロッパ、カナダでは多くの学生がTeas相関図を学習しているが、適切ではないと思う。

私はその相関図から数値を取り出し、HSPiPに入れ、私たちが使用している全ての保存修復材料の球を計算した。(図4-28)

4-4. MCPで溶媒を扱う

理論的には、HSPiPは他にも色々なことができ、目的の物質を溶かすための安全な溶媒の最適な組み合わせを計算することも可能である。プログラムにその計算を行わせ、私はMCPで、それをほぼ実現するものを構築した。

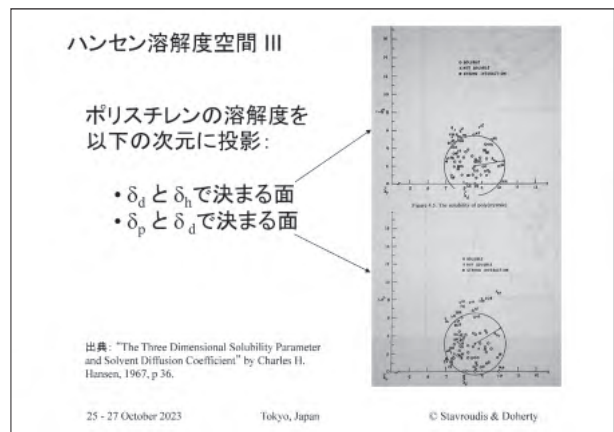


図4-26

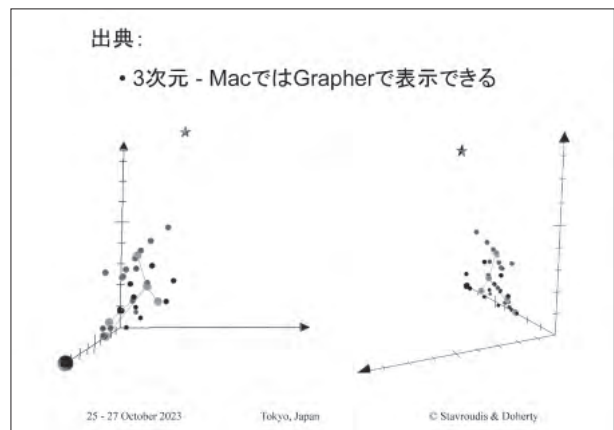


図4-27

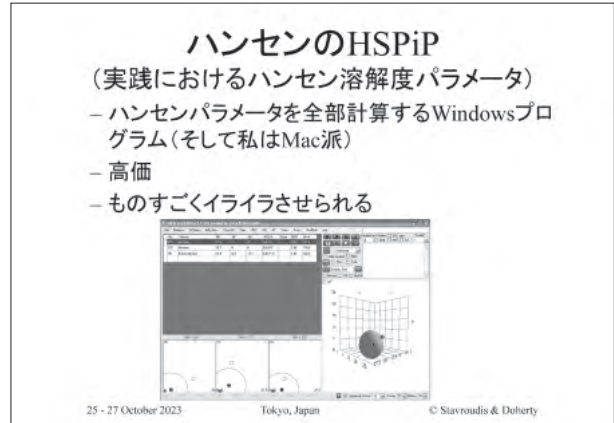


図4-28



図4-29

例として、MCPの画面では、変更の対象となる溶媒 [Target Solvent] (メチルエチルケトン、MEK) に代わる適切な溶媒 [Replacement Solvent] を提案する。

画面右には MEK のパラメータが表示される。アセトン 40、酢酸エチル 8、ミネラルスピリット 13 の比率で調製すると、MEK に非常に近く、それほど毒性のない溶媒で代替することができる。この調整方法は実際に機能する。これがハンセンの溶解度概念の強みである。(図 4-30)

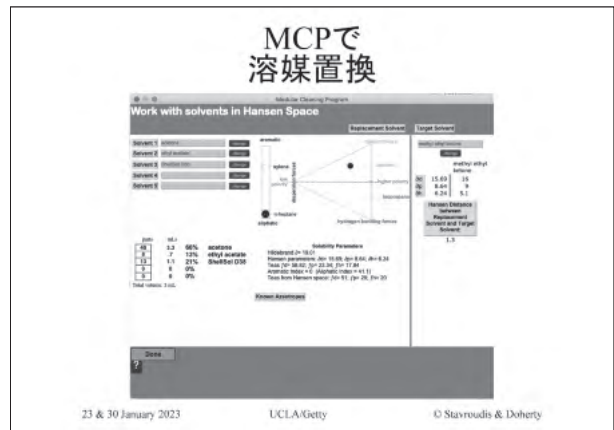


図 4-30

溶媒に溶かすことはできないが、ガラスにも溶解度パラメータがある。つまりすべてのものには溶解度パラメータがある。(図 4-31)

全ての溶解度理論には課題点があり、それは水素結合の部分である。物質が溶媒に溶解するか判断するとき、溶質分子同士を繋ぎ止めるエネルギーと溶媒分子同士を繋ぎ止めるエネルギーを比較している。しかしながら、水素結合のパラメータの数値には、分子内では水素結合で結びつかないが分子間では水素結合で結びつくことが可能、という事実 (パラメータ) が反映されていない。(例：アセトン同士は水素結合しないが、OH 基をもつ分子とは水素結合できる)。一方で、この理論を使うことはできる。(図 4-32)



図 4-31

ここで改めて Teas 相関図について：

Teas 相関図は、1968 年に Teas によって『The Journal of Paint Chemistry』誌上で発表された。この学術雑誌は毎年最も優れた発見の論文に賞を与えているが、Teas 相関図は 2 番目であった。

Teas 相関図は、ハンセン溶解度パラメータを規格化し、各分子間力 (δ_d 、 δ_p 、 δ_h) の全体 ($\delta_d + \delta_p + \delta_h$) 中の割合 (f_d 、 f_p 、 f_h) としてそれぞれ算出し、分散力、双極子力、水素結合力を繋げた 3 軸とした三角形のグラフ上に点で落とし込む。

つまり、Teas 溶解度パラメータを用いて Teas 相関図上の点の位置を計算し、溶解度を予測する優れた視覚化ツールである。しかしながら、ハンセン溶解度空間と Teas 相関図を比較したときに、Teas 相関図に変換したときの欠点が浮かびあがる。Teas 相関図は各分子間力の全体の中の割合をそれぞれ示しているに過ぎない。(図 4-33)

水素結合力 - 問題点が戻ってくる

ハンセン

- 水素結合できる分子が全部、結合を形成すると仮定
- 水素結合の供与体と受容体の区別はないと仮定
- “似たもの同士が溶解する”と仮定

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-32

Teas相関図

1968年、J・P・Teasはハンセン溶解度パラメータを規格化し、部分溶解度パラメータを三角形のグラフにした

- 優れた視覚化ツール
- 3次元空間で作業できない時の速記法(グラフとしても計算面でも)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-33

Teas部分溶解度パラメータ

$$f_d = \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \times 100$$

$$f_p = \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \times 100$$

$$f_h = \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h} \times 100$$

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-34

ハンセン溶解度空間 vs. Teas

Teas は3つの溶解度パラメータを1つの三角形のグラフにすることで、このシステムを打破したのか

否 - 微妙であるが、おなじみの三角形の図にグラフ化する前の、部分溶解度パラメータへの変換時に情報が失われた

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-36

Teas関連図

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-35

Teas関連図

何が失われたのか

- 100に規格化することで、値を三角形のグラフにプロットできた
- ヒルデブランド溶解度パラメータの全体的な大きさを隠している
- d, p, hの力の成分の比率を示しているにすぎない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-37

TEAS BUSTERS

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-38

溶解度理論に関して良い論文を2つ紹介する：Allen Phoenix と John Burke の論文である。(図 4-39)

ハンセンとその他の溶解度理論については以下を参照：

Alan Phenix: "Solubility Parameters and the Cleaning of Paintings: an update and review." *Kunsttechnologie Konservierung*, Heft 2, Jargang 12. 1998. pp 387-409.

John Burke: "Solubility Parameters: Theory and Application." AIC Book and Paper Annual, Volume 3. 1984. Pp 13-58. オンラインでも入手できる
<http://sul-server-2.stanford.edu/byauth/burke/solpar/>

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-39

ハンセン溶解度と Teas 相関図を比較するために例を示す。(図 4-40)

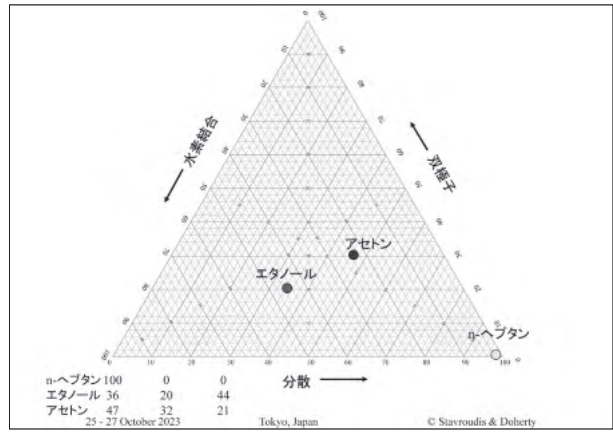


図 4-40

ハンセン溶解度とTeas相関図の比較：

ヘプタン溶媒をエタノール、アセトンとの混合溶媒を用いて比較する。この3つの溶媒の Teas 相関図上の位置は図 4-40 に示した点である。エタノール / アセトン、アセトン / ヘプタン、ヘプタン / エタノールの三角形を描くことができる。(図 4-41)

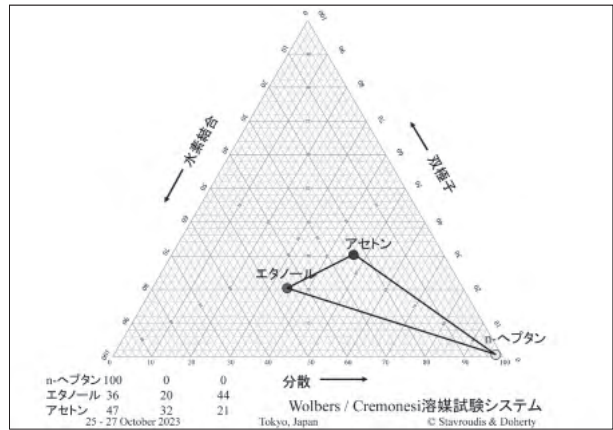


図 4-41

Richard Wolbers らが、3つの溶媒の比率を変えた30個の溶液を調製し(ヘプタンとエタノール、ヘプタンとアセトン、エタノールとアセトンの組み合わせで、図 4-42 中の表に示した割合でそれぞれ調製した)、それぞれの溶媒の比率における f_d 、 f_p 、 f_h の値を表に示した(Teas 値(上)、ハンセン空間による計算値(下))。これらの値を Teas 相関図上にプロットすると図 4-43、44 に示したように異なる。実際には、ハンセン空間で計算すると全てアセトンとエタノールの方へ移動している(より強力な溶媒に向かって押し上げられる)ことがわかる。

Wolbers / Cremonesi 溶媒試験システム

ヘプタン	エタノール	アセトン	f_d	f_p	f_h
10	0	100	0	0	0
9	1	93.6	1.8	4.8	6
8	2	87.2	5.6	9.2	11
7	3	80.8	5.4	13.8	15
6	4	74.4	7.2	18.4	20
5	5	68	9	25	25
4	6	61.6	10.8	27.6	30
3	7	55.2	12.6	32.2	35
2	8	48.8	14.4	36.8	40
1	9	42.4	16.2	41.4	45
0	10	36	18	46	50

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-42

【補足：油絵画のクリーニングに使用する溶媒は、以前はアセトン中心であった。今回、やけたワニスや変色したワニスについては芳香族の使用を強調。】(図 4-42, 43)

MCPで溶媒をどのように表すか：

ハンセン溶解度パラメータに従うと、水素結合力、双極子力、そして分散力がある。保存修復の実践において私たちが気づく重要な点、それは分散力の領域における差異である。つまりそれが芳香族溶媒と脂肪族溶媒の違い(割合による効力の差異)である。

例：アクリルメディウムでコーティングされたアクリル絵画の処置例(何年も前に行った処置例)

アクリル絵具と、アクリル絵具と同様の材料だが顔料を

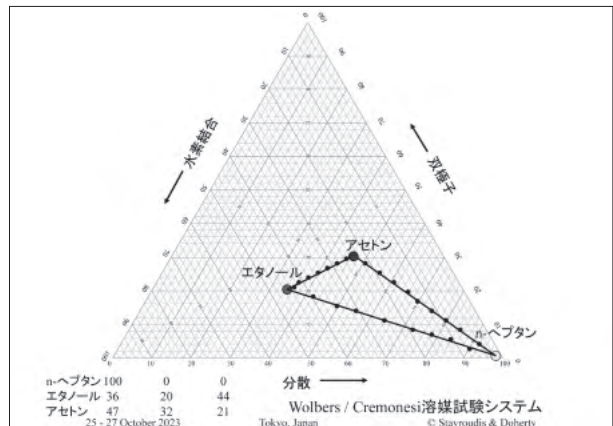


図 4-43

【講義】 4. 溶媒と Solvent gel (有機溶媒を用いた粘性溶液)

含まないアクリルメディウム。アクリルメディウムは暗褐色に変色していた。

MCP で用いる 5 mL の小カップに、脂肪族のミネラルスピリットを入れ、100% 芳香族性の溶媒を 1 滴ずつ足して、クリーニング処置を行った。15 滴では何も起きなかった。16 滴加えた時点でいくらか作品に影響を与えたが、基本的にコーティング層を除去できた。17 滴では作品への影響が大きくなった。

このように、修復の分野では芳香族と脂肪族の割合はとても大切である。したがって私は、芳香族と脂肪族の溶媒をハンセン空間を改造したような四次元の空間として MCP で表現することにした。つまり MCP では、

- 溶液セットは 4 つの溶媒を選択する。
- 各溶媒は 4 つの溶解度指数 (芳香族、脂肪族、双極子、水素結合) のいずれかを表す。

(MCP の操作例)

まず溶媒を選択する：

代表的なものとして

芳香族にはキシレン

脂肪族にはヘプタン

双極子にはアセトン

水素結合にはイソプロパノール (図 4-45)

4 つの溶媒の相関図が MCP 画面上に示される (図 4-47)。

画面には各溶媒の位置が示されているが、三角形の分散力 dispersion force の角部分を拡大すると (拡大する理由は、前述したように分散力の領域における差異、つまりそれが芳香族溶媒と脂肪族溶媒の違いによる溶媒力の差異に関わるから)、芳香族と脂肪族の選択肢がある。

MCP ではすべて、一番下から上に、つまり、穏やかな溶媒から徐々に強くしていく。

100% のヘプタン [5 mL, 1 parts, 100%] からはじめる。このとき芳香族は 0 で、分散力のみである。MCP 画面に表示されている値は、あらゆる混合溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータ、ハンセン溶解度パラメータ、Teas 溶解度パラメータの計算値。そしてその芳香族と脂肪族のバランス、ハンセン空間から計算した Teas のパラメータを表示している。(図 4-47)

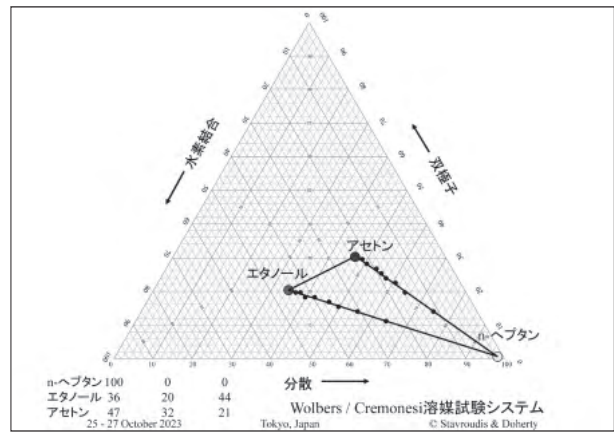


図 4-44

MCPで溶媒を扱う

溶液セットとは、4つの溶媒を選択したものである

各溶媒は4種類の溶解度指数のいずれかを表す：

- 芳香族
- 脂肪族
- 双極子
- 水素結合

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-45

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-46

溶媒	芳香族 (%)	脂肪族 (%)	双極子 (%)	水素結合 (%)
キシレン	100	0	0	0
n-ヘプタン	0	100	0	0
イソプロパノール	0	0	0	100

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-47

他の溶媒の割合を増やす場合は、ヘプタンとアセトンとエタノールを1：1：1の混合溶媒とする。(MCP画面の三角形図中の点が右に移動し、数値も変化したのがわかる。)

私が天然樹脂を除去するために通常使う混合溶媒として教わったのは、111と呼ばれる混合溶媒(ミネラルスピリット：アセトン：エタノール=1：1：1)である。(図4-49)

ここで、この混合溶媒の Teas 値(図では★)とハンセン空間で計算した値(図では■)を Teas 相関図上にプロットして比較する。(図4-50)

図4-51に示した輪郭線は Horie の著書から取ったもので、重合した亜麻仁油フィルム+スタンド油(open pot stand oil)+鉛白の混合試料を、32℃で27週間と14年間劣化させた試料の膨張挙動の範囲を示している。小さな円が14年間経年した試料で外側の線が27週間経った試料(詳しくは図4-53を参照)。

2つの Teas 相関図(図4-50、53)を重ねてみると、★は内側の円の中に入っているが、■は輪郭線の縁に位置することがわかる。

そこで、私は1：1：1の混合溶媒を使い始めた。Teas 相関図から計算した値(★)はまさに溶解(膨張)範囲の中に位置しているので、損傷を与えないことを示している。しかし、実際には、その111の混合物が溶解(膨張)範囲の端に位置することがわかる。したがって安全である。(図4-51)

MCPの新バージョンでは、除去したい層と残したい層の RED 値(相対的なエネルギーの差)とハンセン空間が表示される(図4-52では例として、シェラック樹脂が除去したい層。残したい層は乾燥したリンシードオイル)。

ハンセン空間において、REDの値が1以下の場合、球の中に溶媒物質があるということであるから、溶かしたい物質を溶かすことができる。REDの値が1であると、その球のまさに表面のところにある。REDの値が1より

以下にも注目：

- ヒルデブランド溶解度パラメータ
- ハンセン部分溶解度パラメータ
- Teas溶解度パラメータ
- 芳香族脂肪族バランス数
- ハンセン空間からのTeas値

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図4-48

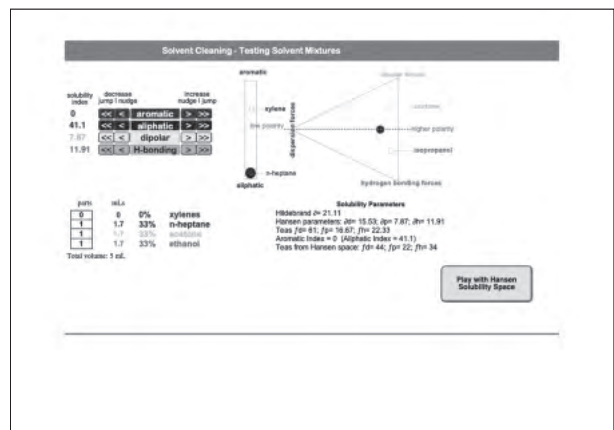


図4-49

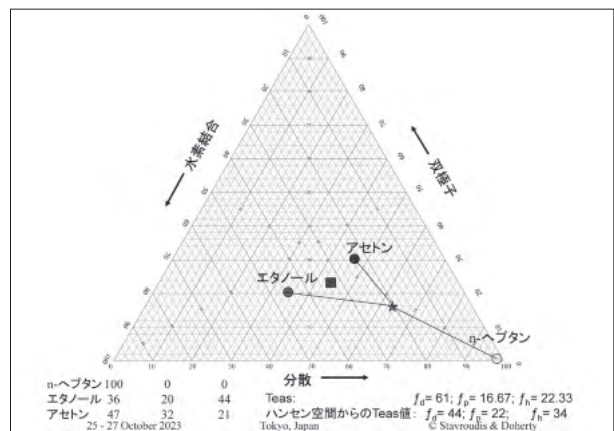


図4-50

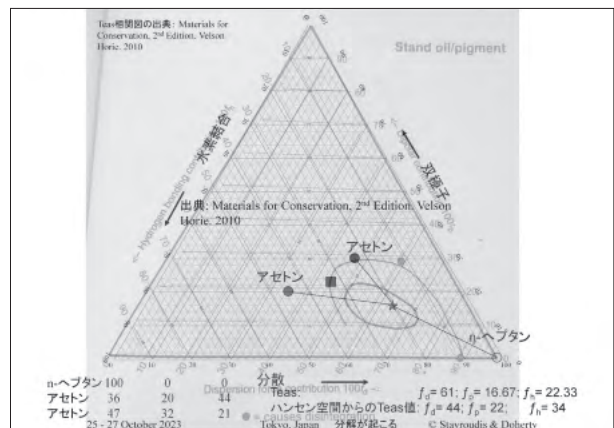


図4-51

大きいと、球の外側にあり、溶媒として働かない。

つまり球の表面や外側にあると溶かさず、内側であれば溶かす。(図4-52)

ここで問題点を示す例がある。

デラウェア大学の学生が所有していた板絵は、割れて、シェラックで接着されていた。経年したシェラックはエタノールやメタノールに溶解した。板を貼り合わせるとき、シェラックの一部が亀裂の両側の絵具に付着した(シェラックが絵具面に浮き上がってきた)。

図に示した左図はシェラックの様々な溶媒の Teas 相関図である(「溶解」、「ボーダーライン」、「不溶」で点の表示を分けている)。右図は前述したように、スタンド油と顔料から成る層の膨張挙動を示す。(図4-53)

MCP 上でシェラックとリンシードオイルのハンセン計算をしてみると、エタノールを3、アセトン1、そして他に何を加えればよいか。

図4-54には N-Methyl-2-pyrrolidone を1加えた例と、N-Methyl-2-pyrrolidone を1とキシレンを1加えた例を示した。

シェラックの RED が1未満(0.65または0.62)、リンシードオイルの RED は1よりもはるかに大きかった(2.2または1.9)。理論によれば、この溶液は油絵具ではなくシェラックを溶解するはずである。学生は、混合物にキシレンが1含まれていると実際に効果が高いことを発見した。シェラックの RED はより低くなり、溶解性がより高くなる。リンシードオイルの RED も低くなるものの、RED 値はまだ球の外にあるため、溶解する。(図4-54)

この学生が見出した混合溶媒は、Teas 相関図にあてはめると、油絵具の溶解範囲の内側に位置する。ハンセン空間では、範囲の外側に位置する。

(顔料の溶解度パラメータは、顔料をいろいろな溶媒に入れて振ってみるとおおよそ分かる。溶解度パラメータが大きく異なる場合、顔料は非常に早く沈殿し、顔料の溶解度パラメータに近い溶媒は、非常にゆっくりと沈殿する。)

(図4-55)

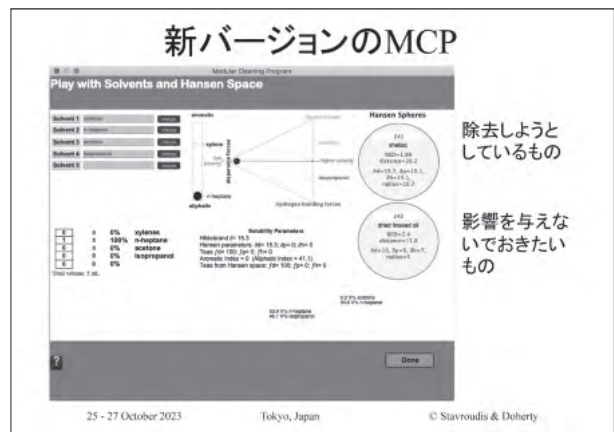


図4-52

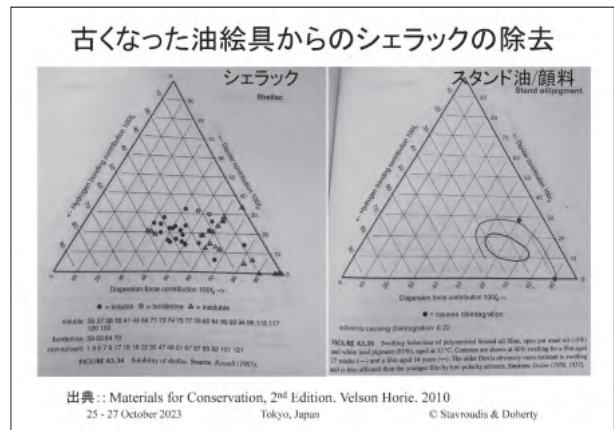


図4-53

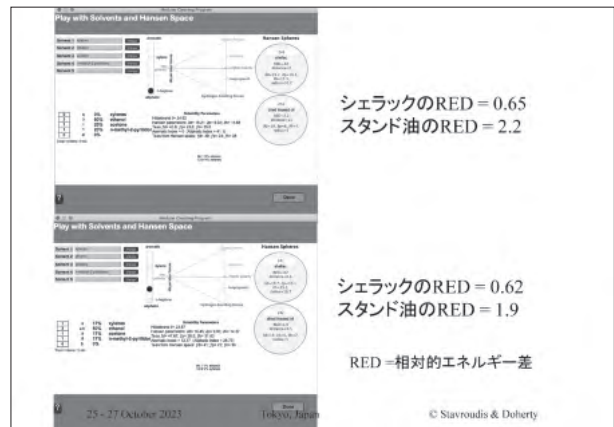


図4-54

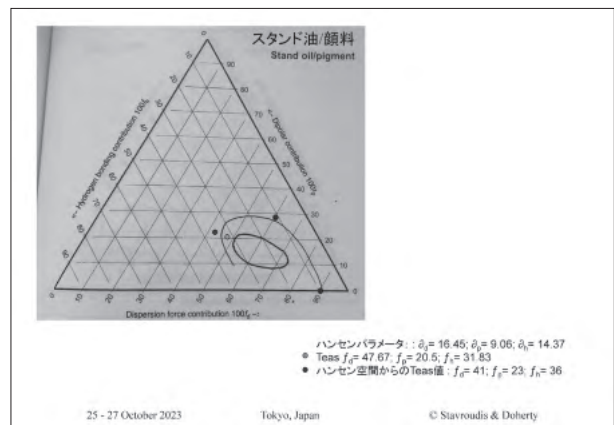


図4-55

4-5. 共沸混合物

共沸混合物は混合溶媒で、各溶媒の沸点よりも、混合させた溶媒の沸点のほうが低く、または、高くなる。図4-10で示した、ヒルデブランド-スコットの式では、分子を2つの分子に分けるエネルギーと沸点とを関連付けていた。

(各溶媒の沸点より) 低い沸点を持つ混合溶媒は、つまり異なった溶解度パラメータを持つということになる。

(図4-56)

例：アセトンとヘキサン (*n*-ヘキサンを指す) の混合溶媒の共沸について考える。ヘキサンは肝臓に入り神経毒となり、指先やつま先の神経を侵すため使用しないことが望ましいが、今回は例として挙げる。

図のグラフのX軸は溶媒の割合を示しており、一番右端のヘキサン 100% 溶媒は沸点が 68.7°C、左端のアセトン 100% 溶媒は 56.1°C。45% のヘキサンと 54% のアセトンの混合溶媒は 49.7°C で、単独のときよりもはるかに低くなる事が分かる。(図4-57)

ヘキサンをヘプタンに変えてみると、先ほど示したグラフとは異なるグラフが得られる。アセトン 100% 溶媒は沸点が 56°C、ヘプタン 100% 溶媒は 98.5°C、ヘプタン 90%、アセトン 10% の混合溶媒の沸点は 55°C である。ヘプタンに少量でもアセトンが入ることで、図のように突然沸点が下がることが分かる。

例：ワニスの溶解度と絵具の溶解度が近似する絵画のクリーニングを行った際、非常に速く揮発する混合溶媒を使いたかった。つまり、表面を拭ったときに、(ワニスだけを) 溶かしすぐに揮発する溶媒である。ヘプタンもアセトンもどちらもすぐに揮発する溶媒だが、それらの混合溶媒を試したところ、ヘプタン9：アセトン1の混合溶媒が奇跡的な効果があった。それは共沸という現象が起きていた。

(図4-58)

よく知られる共沸の現象としては、エタノールと水の共沸混合物が挙げられる。(図4-59)

さらなる考察：
共沸混合物

- 個々の溶媒よりも沸点が低い(または高い)混合溶媒
- 共沸混合物の沸点が、予想される沸点よりも低く、沸点が溶解度パラメータと直接関係している場合、
- 共沸混合物は変則的な溶解度パラメータを持つことになる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図4-56

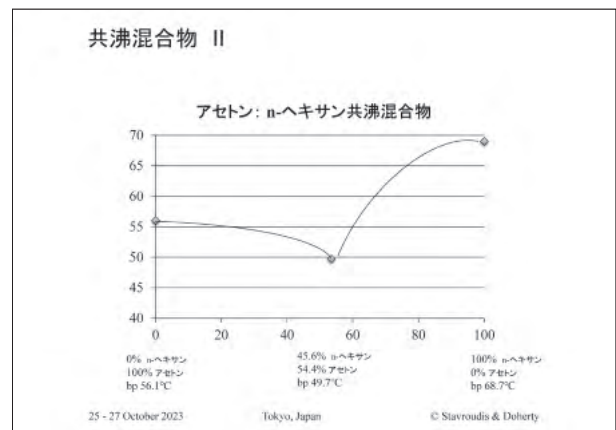


図4-57

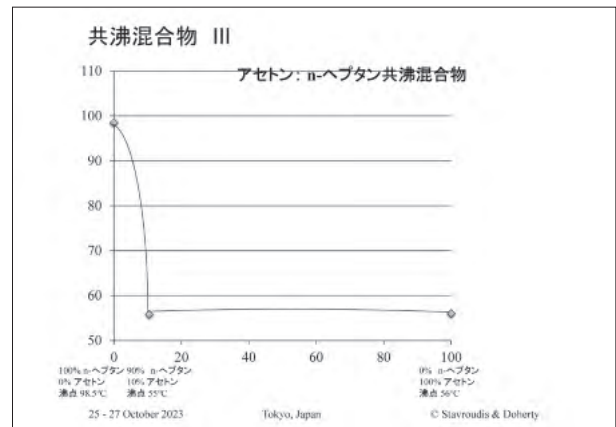


図4-58

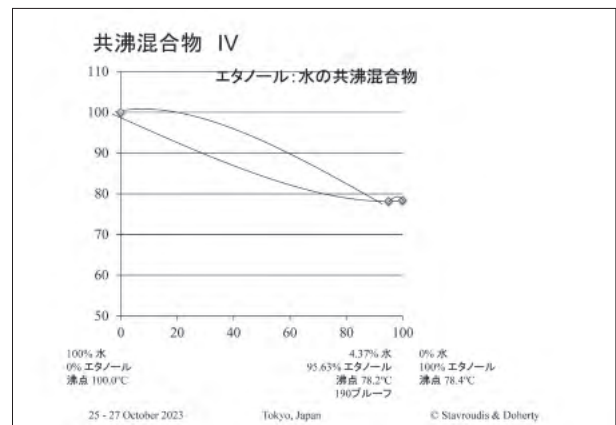


図4-59

100% のアルコールを得るために、シクロヘキサンかベンジンのどちらかをアルコールと水の混合溶媒に加える。水、エタノール、シクロヘキサンの3成分の共沸である。その3つを蒸留すると水をまず取り除くことができ、次にシクロヘキサンからエタノールを蒸留することによって純度 100% のアルコールを得ることができる。ベンジンを加えても同様のことが起きる。(図 4-60)

共沸混合物 V

絶対アルコール(100%すなわち200プルーフ)を調製するためには：

- シクロヘキサンを加えて三成分共沸混合物にする
 - 7%水:17%エタノール:76%シクロヘキサン、沸点62.1°C
 - 次いで、シクロヘキサン(沸点81°C)からエタノール(沸点78.4°C)を蒸留する
- ベンゼンを加え、三成分共沸混合物にする
 - 7.4%水:18.5%エタノール:74.1%ベンゼン、沸点64.9°C
 - 次いで、ベンゼン(沸点80.1°C)からエタノール(沸点78.4°C)を蒸留する

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-60

この共沸という概念から学べることの1つは、共沸混合物を使ってクリーニングする場合、綿棒やクリーニングした表面から蒸発するものと作品表面に残っているものの割合(溶媒の割合)は一緒ということである。

95% エタノール、5% 水の溶媒を沸騰させたとき、蒸気の中には 95% エタノール、5% の水が含まれる。(図 4-61)

共沸混合物 VI

- 2成分、3成分、多成分系共沸混合物

どういうことを意味するのか。わからない...

しかし、共沸点をもつ混合溶媒調製によって、美術作品の表面上にある溶媒が蒸発する際の組成変化を防ぐことができる

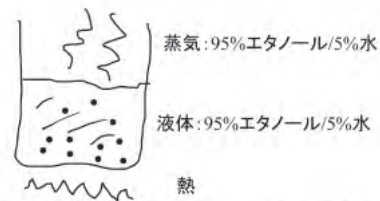
MCPIは、混合溶媒や、Solvent gel 中に用いる溶媒の組み合わせについて、2成分および3成分系共沸混合物を示す

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-61

共沸混合物の組成が意味していること

共沸濃度の混合溶媒: 沸点では、カップの中にあるものと沸騰していくものの組成が同じ



30 November 2021 NYU © Stavroudis & Doherty

図 4-62

蒸発しても組成には変化がない。室温でも同じことが起きると仮定できる。(図 4-63)

共沸混合物の組成が意味していること II

共沸濃度における混合溶媒

- 沸点では、カップの中にあるものと沸騰していくものの組成が同じである
- 私たちは、この考えを、共沸混合物があるときには常に、蒸発するものはカップの中にあるものと同じである、と拡大解釈する
- 室温における共沸は沸点における共沸と同じと仮定している
- この仮定を検証する必要がある

30 November 2021 NYU © Stavroudis & Doherty

図 4-63

共沸混合物の組成が意味していること III

- どんな温度でも挙動は同じだという仮定
室温では？

蒸気: 95%エタノール/ 5%水
液体: 95%エタノール/ 5%水

30 November 2021 NYU © Stavroudis & Doherty

図 4-64

例：エタノール 50%、水 50% の混合物の場合、これは共沸化合物なので蒸気は 95% エタノール、5% の水を含んでいる。(図 4-64, 65)

もしこの液体の 10% が蒸発した場合は何が起きるか。50 : 50 から始めたが、10% の液体が蒸発した場合、蒸気中は 95% エタノール、5% 水という組成になる。(図 4-66)

残ったものの組成はエタノール 45%、水 55% ということになる。この概念をクリーニングシステムに当てはめてみよう。

ヘキサンは（毒性が高いので実際には）使用しないが、アセトンとヘキサンの混合溶媒で考える。

(図 4-67, 68)

共沸混合物の組成が意味していること IV

- 水/エタノール 50:50 混合物

蒸気: 95%エタノール/ 5%水
液体: 50%エタノール/ 50%水

- 共沸混合物が蒸発すると、ビーカー内の液体の組成は変化する

30 November 2021 NYU © Stavroudis & Doherty

図 4-65

共沸混合物の組成の意味 V

溶液の 10% の蒸発させると、
ビーカーには何が残っているか

50%エタノール/ 50%水 ? 蒸気: 95%エタノール/ 5%水

30 November 2021 NYU © Stavroudis & Doherty

図 4-66

共沸混合物の組成の意味 VI

- 蒸発によってアルコール度数は下がり、水分量は増える

50 mL エタノール
50 mL 水

9.5 mL エタノール
0.5 mL 水
(蒸気中)

40.5 mL エタノール
49.5 mL 水

50%エタノール/ 50%水 45%エタノール/ 55%水

30 November 2021 NYU © Stavroudis & Doherty

図 4-67

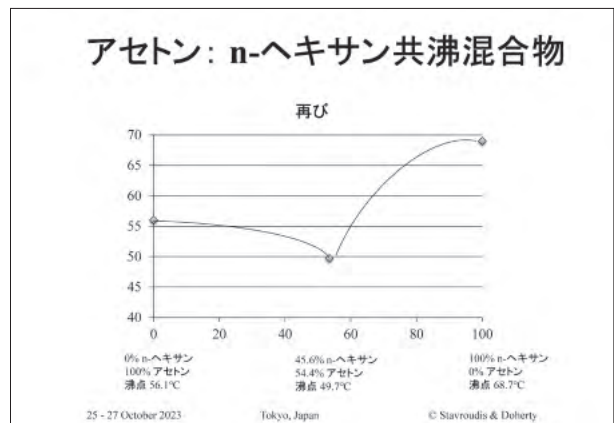


図 4-68

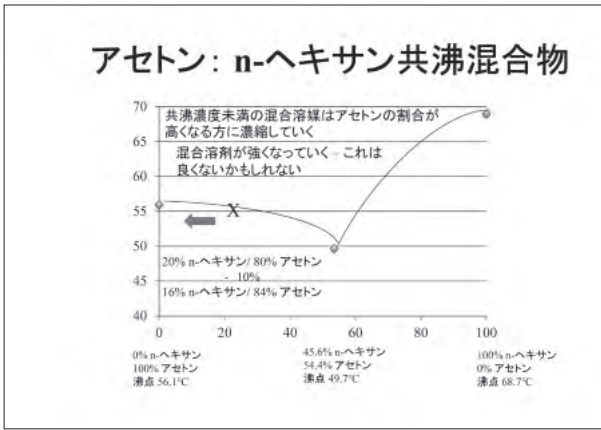


図 4-69



図 4-71

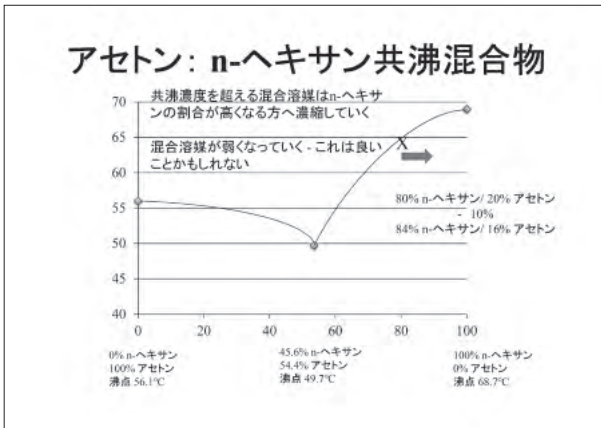


図 4-70

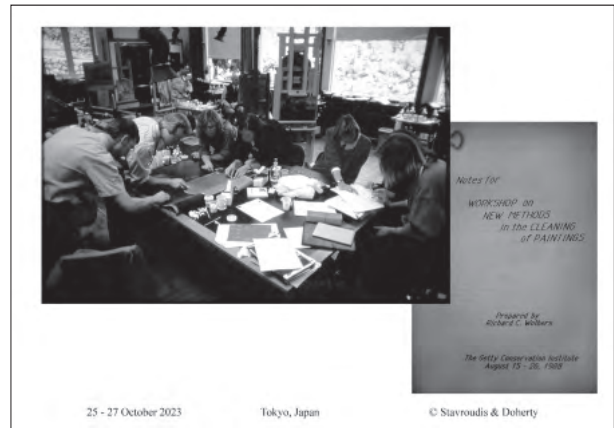


図 4-72

20% ヘキサン、80% のアセトンの混合溶媒があるとす。クリーニングをするときに 10% が蒸発すると、ヘキサンが 16%、アセトンが 84% 残る。

蒸発することによって、アセトンの割合が高くなっていくため、より強い混合溶媒になる、つまりクリーニングにとってより強力な溶媒になるということになる。

(図 4-69)

一方で、80% ヘキサン、20% アセトンの混合溶媒で始めた場合、蒸発すると 84% のヘキサン、16% のアセトンの割合となり、より弱い混合溶媒になっていく。グラフで、共沸濃度より右側では、クリーニング時に綿棒や作品表面に残った混合溶媒はより弱い溶媒になっていく。

(図 4-70)

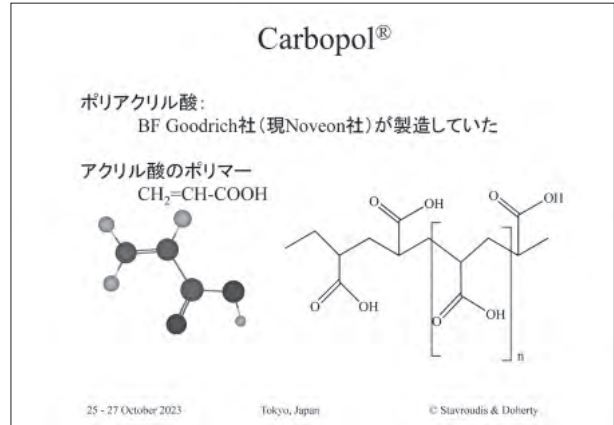


図 4-73

Carbopol®ゲル

Carbopol®による溶液の増粘方法:

- 塩基性水溶液
 - 水酸化ナトリウム
 - 水酸化アンモニウム
 - トリエタノールアミン
- 溶媒中のアミン
 - Solvent gels

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-74



図 4-75

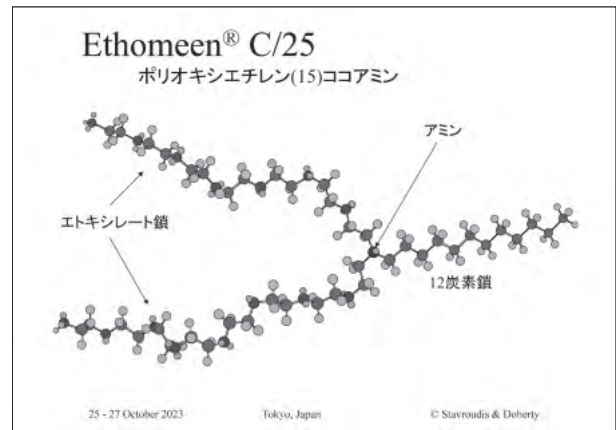


図 4-79



図 4-76

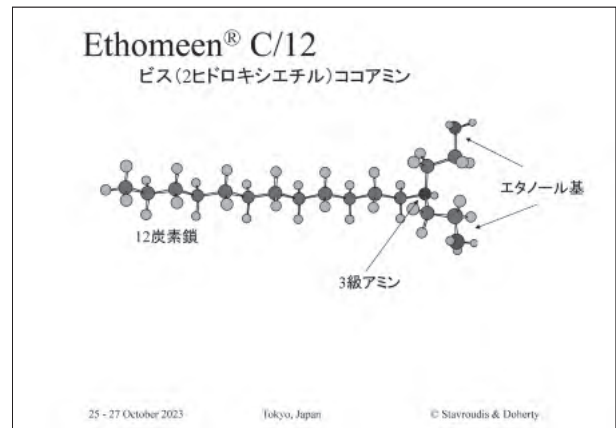


図 4-80

- Carbopol®ゲル処方**
- 1) Carbopol®ポリマー上の酸性基に対するアミンの割合が化学量論的割合以下であること。これにより、クリーニング対象の作品にアミンの残留物が残る可能性を最小に抑えられる
 - 2) 水は3つの場所でゲル構造に取り込まれる:
 - Carbopol®のアミン結合
 - エトキシレート鎖が存在する場合は、そこで会合する
 - 親水性の強い溶媒が存在する場合は、その中に吸収される
- 25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-77

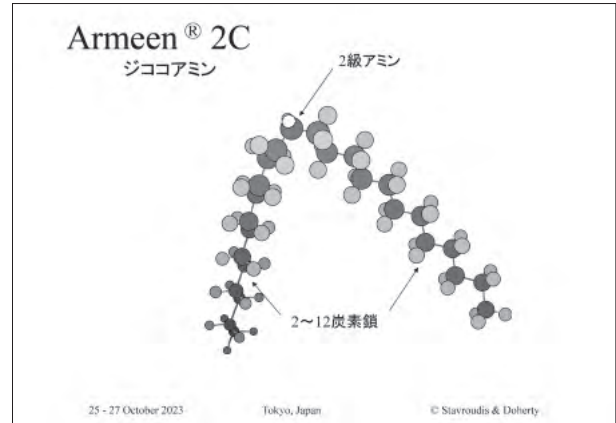


図 4-81

Carbopol®系Solvent gel に用いられる物質

Carbopol®
塩基:
Ethomeen® C25
Ethomeen® C12
Armeen® 2C

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-78

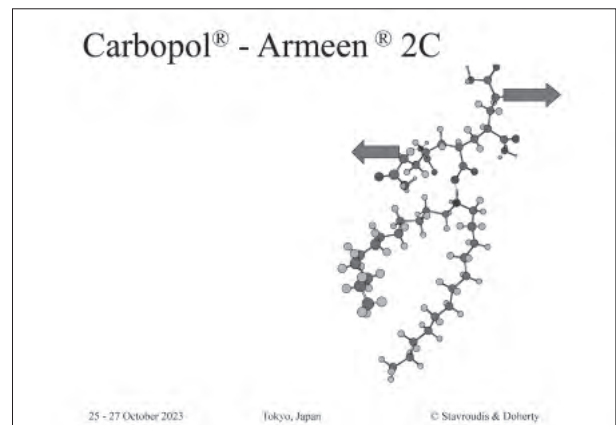
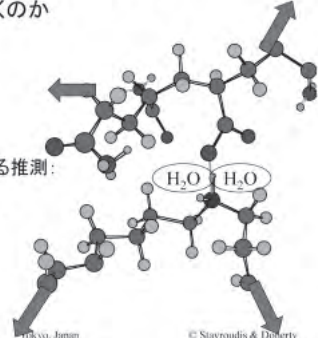


図 4-82

Carbopol® - Armeen® 2C

水はどこへ行くのか

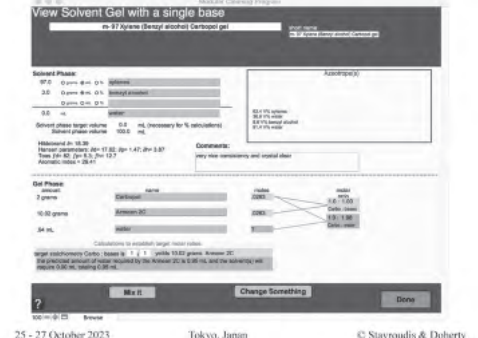


もっとも正しいと思われる推測:
(Carbopol® 1個につき
水分子2個 - 2C結合)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-83

Solvent gel の表示画面



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-86

Carbopol® - Ethomeen® C/12

水はどこへ行くのか



もっとも正しいと思われる推測:
(Carbopol® 1個につき
水分子4個 - C/12結合)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-84

Solvent gel ストックを混合する

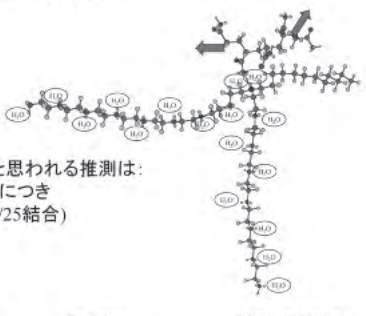


25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-87

Carbopol® - Ethomeen® C/25

水はどこへ行くのか



もっとも正しいと思われる推測は:
(Carbopol® 1個につき
水分子17個 - C/25結合)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-85

ゲルの塗布



白色合成繊維の筆を使ってゲルを塗ることで、
クリーニングの様子をよく観察できる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-88

4-6. Solvent gel (有機溶媒を用いた粘性溶液)

(図 4-86~ 97)

ゲルの洗浄

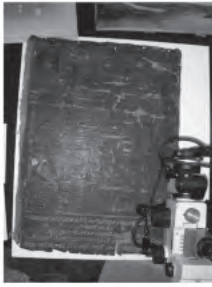


ゲルの除去は、溶媒で湿らせた綿棒を用いて、表面にしみこませるのではなく転がすような動作でゲルを綿棒に拾い上げるようにして行う。この後、少なくとも1回、溶媒で残留物を洗浄する。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-89

例



マーストリヒトでのワークショップの作品例

非常に賢明な参加者2人による解決策。私だったら思いつかなかっただろう

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-90


市販のSolvent gel



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-94

例



2人は溶解性とUV蛍光性からシエラックではないかと考え、Solvent gel 混合物を試し始めた

図書館に行き、シエラックのTeas 相関図を入手し、最適な溶解度のTeasパラメータを算出した

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-91

Solvent gelの除去

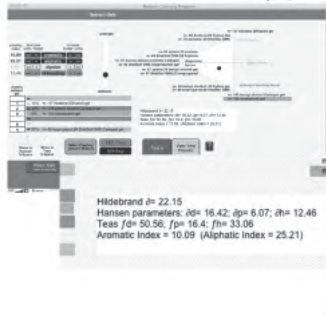
Carbopol®系ゲルを適切に洗浄することは極めて重要

- GCIの研究結果によれば、塗布と洗浄がうまく行われれば、ゲル残留物はごく少量である
- 一般に、Solvent gelの洗浄には、極性が同等以下の溶媒や混合溶媒が用いられる
- 洗浄用溶媒の極性が低すぎる(または高すぎる)と、Carbopol®が絵画表面に析出することがある

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-95

例



次に、2人は、ゲルとその比率を操作して、Teasパラメータが相関図から算出した値に極力近いSolvent gel 混合物を得た

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-92


Solvent gelの除去 II

- Solvent gelを用いる場合は、表面に塗布する前に洗浄用の綿棒と溶液を用意しておく
- 処置中も洗浄中も、Solvent gelが表面で乾かないようにする
- まず、乾いた綿棒が洗浄用溶媒で湿らせた綿棒で、表面からSolvent gelを取り除く。絵具面にSolvent gelが染み込まないように、転がすような動きで行う

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-96

そして...



2人は試験記録にこう記している:
「ゲルを2回塗り、洗浄してみると、ワニスは本当に溶解していたが、表面にワニスの断片が少し残った。3回塗布すると素晴らしい結果が出た。」

2人は、シエラックの下のワニス層は全く溶解せずに残っていると感じた

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-93

Solvent gelの除去 III

- 続いて、洗浄用溶媒で最低1回残留物を洗浄する。Solvent gelの残留物が絵具表面で乾くのを防ぐため、残留物洗浄用溶媒を素早く塗布する
- Solvent gelを絵具に塗布する前に、洗浄用の溶媒の計画を立て、テストすること
- 洗浄用溶媒とSolvent gelの相容性を試す良い方法は、Solvent gelを少量、光沢のある小さな金属ヘラにつけることである。洗浄用溶媒にSolvent gelを浸し、Solvent gel表面を観察する。表面が白濁する場合は、溶媒の極性がSolvent gelに合っていない。この試験に合格したら(Solvent gelの表面が白濁しなければ)、Solvent gelを溶媒に分散させてみる。溶媒に均一に分散できれば、その溶媒はSolvent gelとの相性が良く、効果的に粘性溶液を除去できる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 4-97

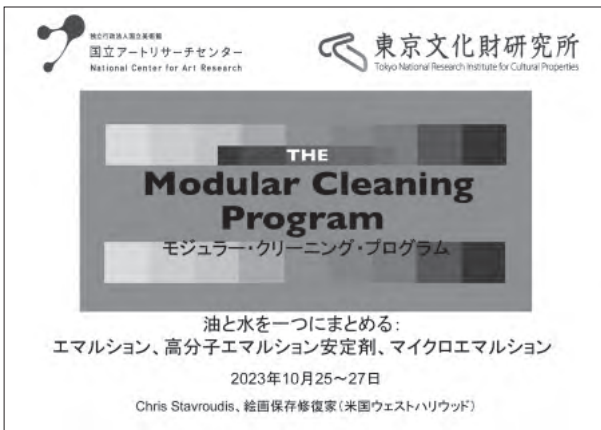


図 5-01



図 5-02

5. 油と水をまとめ合わせるエマルジョン

5-1. エマルジョンとは

エマルジョンとは本来混じり合わない2種類の液体が安定した混合物になっている状態のことを指し、全てのエマルジョンには連続相と分散相がある。分散相はミセルの内側にあり、界面活性剤によりミセルを形成し安定化し、連続相中に分散している。(図5-01~04)

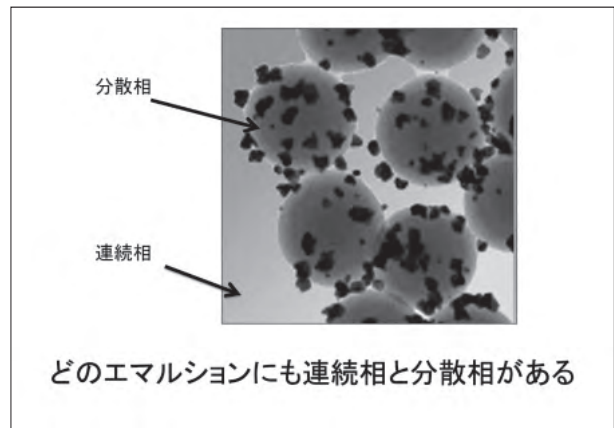


図 5-03

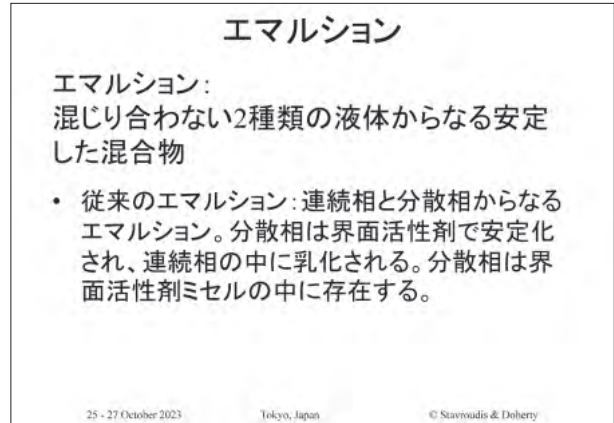


図 5-04

エマルジョンには、水中油型(O/W型)と油中水型(W/O型)の2つに分類され、O/Wでは水が連続相、油性物質は分散相、W/Oでは油または溶媒が連続相、水がミセル中の分散相としてある。(図5-05)

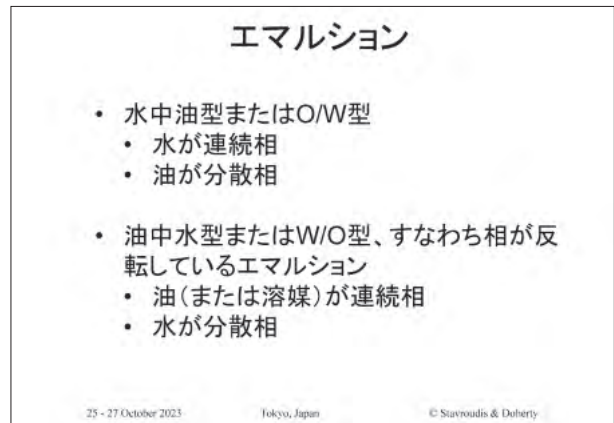


図 5-05

エマルジョンの利点は、水のみ、あるいは溶媒のみでは（望むように）うまく働かないが、混合することによってそれらが機能することである。

例えば、水のみあるいは溶媒のみで使用する際に、長時間の接触や大量に表面と接することによる作用が強すぎるなどの弊害がある。エマルジョンは、分散相中の機能成分（有効な成分）を表面と短時間接触させることができる。エマルジョンにすることで、表面への接触が、短時間で、かつ・または少量で可能である。（図5-06）

私達が制御できるエマルジョン特性は、図中1～6の通りである。（図5-07）

5-2. 従来型エマルジョン

連続相と分散相の2つの相があり、分散相はミセルの内部に、そのミセルは連続相に分散している。分散相はミセルを構成する界面活性剤によって安定化される。

図5-08に私が大学院時代に作成した従来型エマルジョンの調製方法をのせた。（図5-08）

調製する際に5分間振る必要があるが、調製後は何年間も乳化したまま安定している。

このエマルジョンの問題点は、界面活性剤が水相にあり、ミネラルスピリットには不溶であること。つまり、ミネラルスピリット中の少量の水が表面に作用するという素晴らしいシステムであるが、界面活性剤の残留物をミネラルスピリットで除去することはできず、除去に水を使わなければならない。

界面活性剤を使用するときは、その溶解性を考慮し、連続相で除去可能であるか確認する必要がある。（図5-09）

なぜエマルジョンなのか

一般的に、エマルジョンは以下のいずれかに用いられる。
 接着剤とワニスの組み合わせ、エマルジョン塗料や絵具などの、さまざまな物質が入り混じった厄介な“混合物”。つまり、水溶性物質と溶媒可溶性物質の両方が混在する、物質の取り合わせ。
 [Richard Wolbers]

あるいは

★ 分散相中の機能成分を表面と短時間接触させる。 ★

単独では、機能成分は表面に対して作用が強すぎるが、作用が穏やかな非混和性連続相に分散させるとそうではなくなる。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図5-06

私達がコントロールできるエマルジョン特性

1. 溶媒の溶解性強度（溶解度パラメータ、芳香族/脂肪族）
2. 水の状態（pH、イオン強度、キレート剤など）
3. 水と溶媒の相対比率
4. 界面活性剤の種類、特性、量（界面活性剤、自己乳化型ポリマー；HLB）により、溶媒と水からなる系を安定させる
5. 粘度（連続相または両方の相の）
6. ミセルの大きさ（従来型またはマイクロエマルジョン）

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図5-07

従来型エマルジョン

クリーニング用エマルジョンを作るには、極性の低い溶媒に微細な水滴を懸濁させればよい - 油中水型エマルジョン（逆相またはW/Oエマルジョン）

界面活性剤を使って水滴の周りにミセルを作り、ミネラルスピリットに水滴を懸濁させる

従来型エマルジョンの代表例：

- VM&P ナフサ 90 ml
- 蒸留水 9.5 ml
- 界面活性剤（Triton™ XL-80N, Triton™ X-100等）0.5 ml

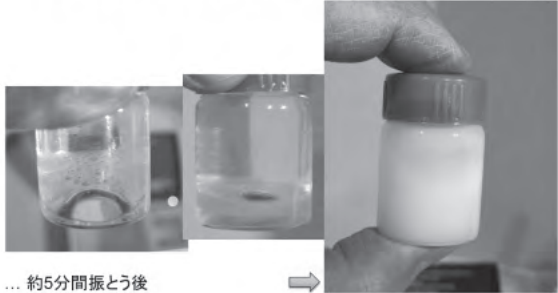
非常に激しく振ると、とても安定したエマルジョンが形成される

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図5-08

従来の油中水型(W/O)エマルジョン

ミネラルスピリット 90% : 水 9.5% : Triton™ 0.5%



... 約5分間振らう後 →

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図5-09

エマルジョンを上手に作るには、幸運と技術、それにほんの少しの科学が要る。

ダウ・ケミカル社、ゲティ保存研究所、テート美術館の共同プロジェクトにおいてマイクロエマルジョンを調製した。

彼らは、コンピューターであらゆる可能な組み合わせを混合させた。実際にそれらを全て振って、精査し、どの組み合わせが機能し、また、機能しなかったかを確認した。この方法はエマルジョンを作る1つの方法ではあるが、裏技もある。

連続相に増粘剤を加えることで、分散相の液滴同士が再び集まるのを防ぐ(分散させたままにする)ことができる。増粘剤として、例えば Pemulen™ が使用できる。

(Pemulen™ の特徴、化学構造式などは図 5-11, 12 に示した)(図 5-10~12)

なかなかうまくいかない

エマルジョンをうまく作れるかどうかは、運と技術(そしておそらく科学)の問題

- エマルジョン系の安定性を予測するにあたって科学は概して有効でない

だから...裏技で!

- 連続相を増粘し、分散相の液滴どうしを分離した状態に保つ

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-10

ポリマー系安定化エマルジョン

Pemulen™ TR-2は、連続相を増粘して水中油型(O/W)エマルジョンを作ることができる

- Pemulen™ TR-2はポリ(アクリル酸)とC10~C30のアクリル酸アルキルの共重合体である。C10~C30の基は、Carbopol®中に見られるような酸性基と入り交じっている
- 同じポリマー分子内に、極性のあるCarbopol®に似たポリアクリル酸領域と、非極性のC10~C30の炭化水素の脂肪領域がある

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-11

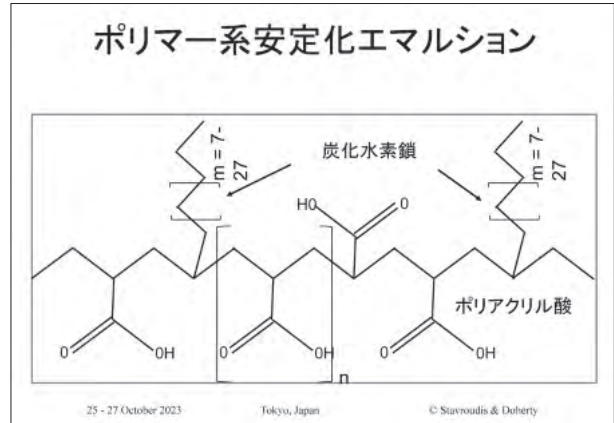


図 5-12

5-3. ポリマー系安定化エマルジョン I - Pemulen™ TR-2 とキサントガム

ポリアクリル鎖(親水性)が水を増粘する。炭化水素鎖(脂肪族、疎水性)は水を嫌って集まり、内側で疎水性の小さな集合を形成する。これはミセル構造とよく似ている。

(図 5-13)

Pemulen™ は通常、1% で使用する。ポリアクリル酸は、塩基で中和する必要があり、トリエタノールアミン (TEA) か水酸化ナトリウムで中和できる。pH の調整も必要であるが難しい。pH 測定には、pH 指示薬や、ゲル用の特殊な電極がついた pH メーターを使用 (例: チーズの pH 測定用機器や、肉の pH 測定用。対象試料に鋭い先端を指して pH を測定する)、または、Pemulen™ の pH を測定する一番良い方法は、pH 指示薬を用いることである。

方法: 実践 p.126 参照

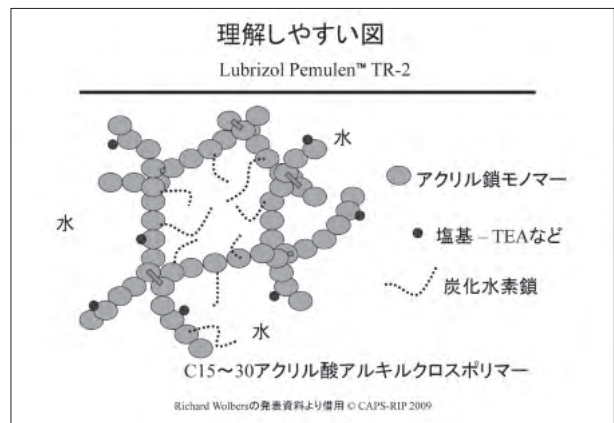


図 5-13

Pemulen™ TR-2

- 通常の使用濃度: 1%
- ポリアクリル酸の魔法をもたらす
- 塩基で中和する必要がある
 - トリエタノールアミン (TEA)
 - 水酸化ナトリウム
- pHは調整が必要 – 難しい
 - pH指示薬
 - 特殊なpH計電極

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-14

別の例はキサンタンガム（水中油型 (O/W) エマルジョン調製用増粘剤）：

微生物によって発酵する際に産生される天然の増粘多糖類で、その特徴及び構造を図に示した。溶液は静置状態で非常に高い粘性を示す一方で、攪拌や振とうなどの力を加えると粘度が低下する。

【補足：キサンタンガムは力が加わらない静置状態では粘度が高いため、乳化安定性や懸濁安定性でも優れている。】

イオン性ゲルだが、非イオン性であるようにふるまう、つまりこのゲルは水溶液に加えるだけでよく、pHを調整する必要はない（通常イオン性ゲルは pH 調整する必要がある）。

通常、1.5% から 2% の濃度で、MCP システムで非常にうまく機能する。ただし、カビが非常に生えやすい。

キサンタンガムは高濃度において分子の端の部分からせん状に絡み合い巨大な分子となる。図のようにロッド間に水素結合が働くことによりケージ構造を取る（ケージ構造の利点については後述）。（図 5-16~20）

溶液が水系の場合では、Pemulen™ あるいはキサンタンガムを使うことができる。通常 Pemulen™ は 1%、またはキサンタンガムは 1.5% で使用する。

キレート剤や界面活性剤を入れても非常に安定しており、これら 2つのゲルを用いた水系では複雑なクリーニンゲシステムを構築できる。

Pemulen™ のpH試験

Pemulen™ - ポリ(アクリル酸) - は、酸性基の中和とpHの調整が必要

pH測定

- pH指示薬
- ゲルのpH測定用特殊プローブ
- 通常のpH計ではない
- pH試験紙(十分な正確性がない)



おっと！ - Pemulen™のpHを修正して！

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-15

ポリマー系安定化エマルジョン キサンタンガム

水中油型(O/W)エマルジョン調製用キサンタンガム

- アニオン性 – やはり酸性基があるが、原液のpHを調整する必要はない
- あらゆる緩衝水溶液に加えることができる
- ゲルの最終濃度が1.5%の場合、標準的なMCP調製システムを使える
- 腐敗 - 長期保存する場合は防腐剤を加える必要がある

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-16

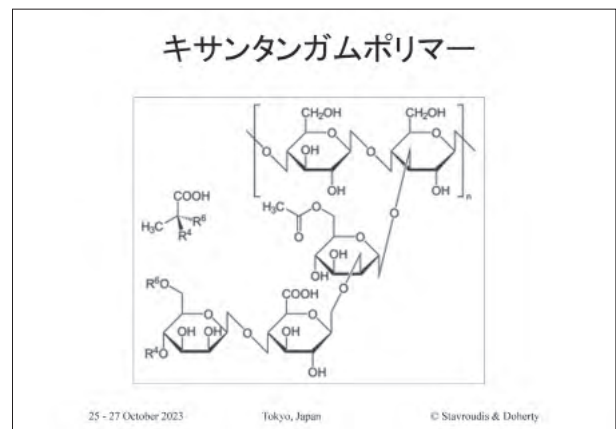
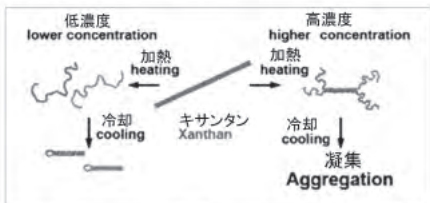


図 5-17

キサンタンガムの巨大分子

水懸濁液中でさまざまな形をとることができる：

- 絡み合った鎖
- らせん(自然形成)
- 上記2つの組み合わせ



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-18



図 5-19

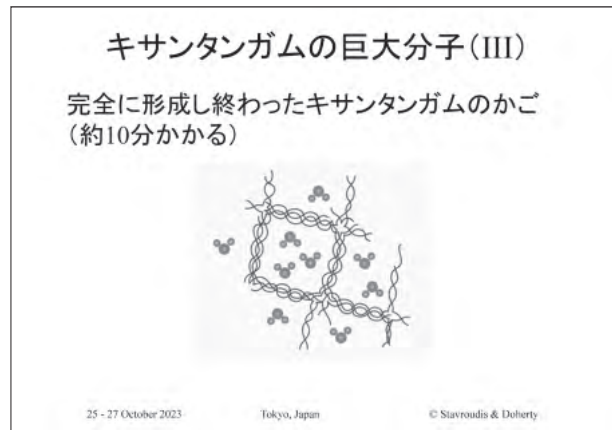


図 5-21

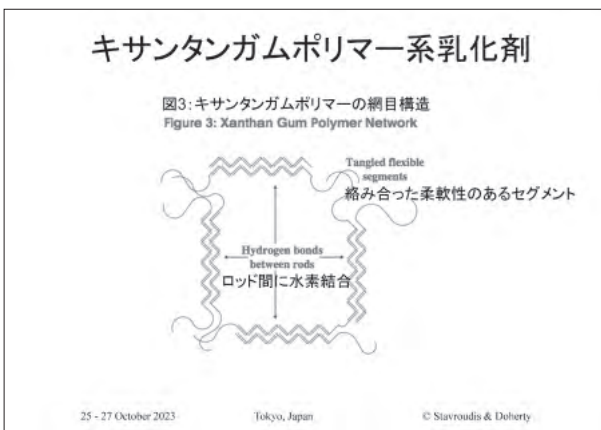


図 5-20

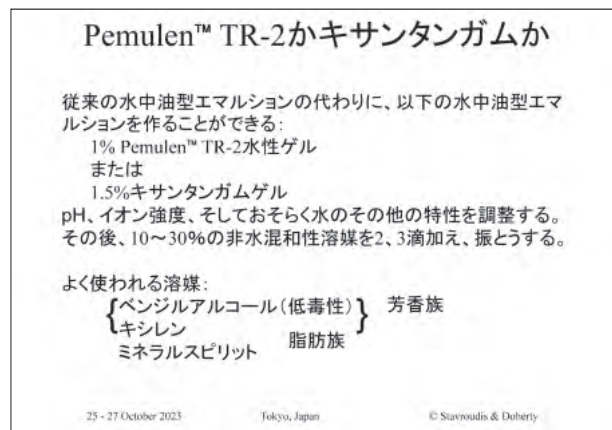


図 5-22

Pemulen™ とキサンタンガムは極性の低い領域があるため、従来型の O/W エマルジョンの代わりに、エマルジョンを作ることができる。Pemulen™ またはキサンタンガムに下記の非水混和性溶媒を加えると白いエマルジョンとなる。

芳香族でありながら比較的有害性の低いベンジルアルコールが、最も一般的に使われる。脂肪族であるミネラルスピリットも使用できる。芳香族と脂肪族の割合、アルコール官能基の制御、キシレンを使用してアルコール官能基を持たずに芳香族性だけを持たせることもできる。

(図 5-22)

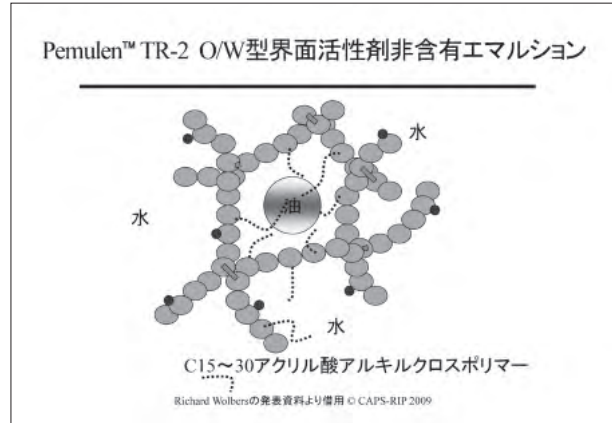


図 5-23

例：界面活性剤非含有エマルジョン

Pemulen™ 構造とキサンタンガム構造のケージ内に溶媒または油が入った模式図を示す。キサンタンガムをかき混ぜると粘性が低くなる、つまりエマルジョンをかき混ぜると、溶媒がケージから出てくるため、より機能成分の活性が上がる（有効成分として働く）。(図 5-23~25)

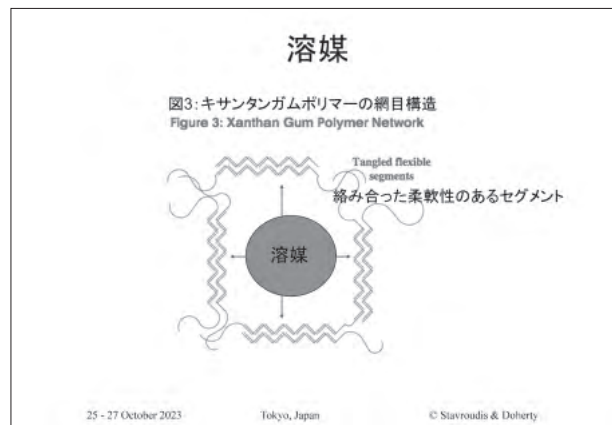


図 5-24



図 5-25

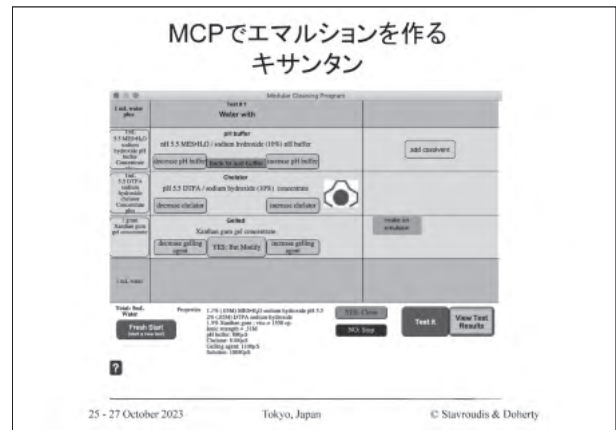


図 5-26

5-4. MCP でエマルジョンを作る

例：(MCP 画面) 水相に MES 緩衝液、pH 5.5 DTPA とキサンタンガムが 1 mL ずつ。[make an emulsion] をクリック。(図 5-26)

画面では水混和性でない溶媒を最大 3 つまで選択できる。例えば図の例ではミネラルスピリットである Gumsol (ミネラルスピリットの商品名) を選択。計算されたハンセンとヒルデブランドの溶解度パラメータなどの値が表示される。parts の欄でエマルジョン中の溶媒の割合を指定する。これで、(画面表示されているように) 6 滴 (0.25 mL) の Gumsol を水性ゲルに乳化させるシステムができた。

(図 5-27, 28)

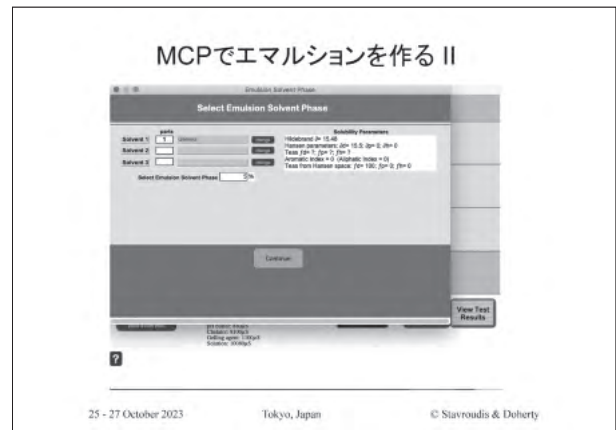


図 5-27

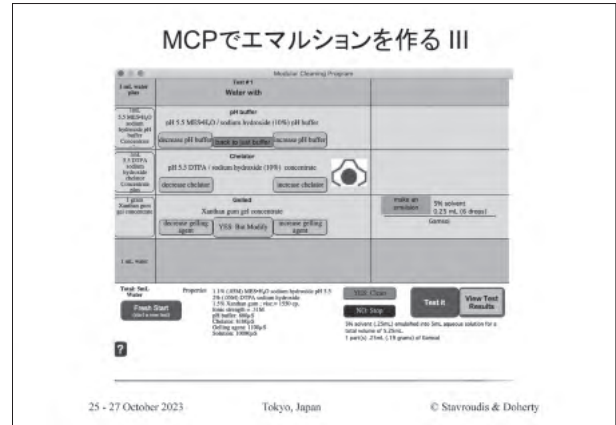


図 5-28

エマルジョンを作る方法はいくつかあるが、電池式泡だて器をお勧めする。

- まず秤を使用してゲルを計る。
- ゲル濃縮物およびその他の MCP 構成要素を計る。
- ヘラで少しかき混ぜて、次に、泡だて器を使用すると均一に分散したゲルが得られる。ゲルにダマがないことを確認する。(ダマがある状態で乳化剤を作っても、そのダマは決して消えないため)
- 溶媒を加え泡だて器でさらにかき混ぜると滑らかな白いエマルジョンができあがる。溶媒を系に加え、また泡だて器で混ぜると、滑らかなエマルジョンが得られる。

(図 5-29~31)



図 5-29



図 5-30

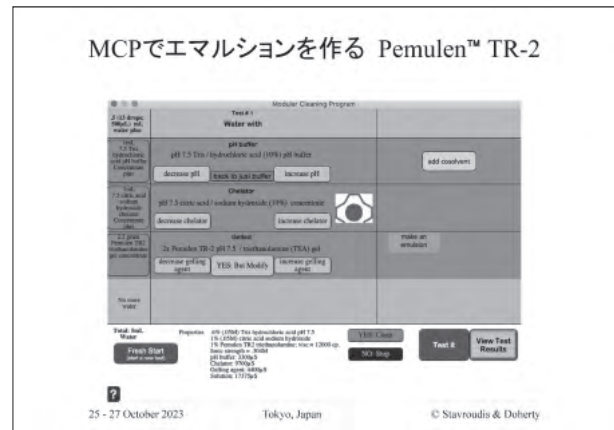


図 5-32



図 5-31

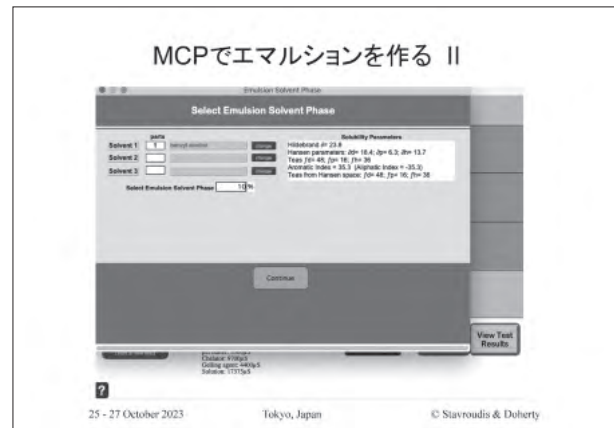


図 5-33

Pemulen™ のエマルジョンを作ることも可能である。

例：2.5 g の Pemulen™ 濃縮ゲル

キレート剤 1 mL、pH 緩衝液 1 mL、0.5 mL の水

10% ベンジルアルコールとのエマルジョンを調製する場合：

MCP 画面（図 5-34）では右下に「0.5 mL または 13 滴のベンジルアルコールを加える」と表示されている。

このエマルジョンでワニスや加筆を除去することができる。従来、多量の溶媒を必要とするクリーニング処置の代わりにこのようなエマルジョンシステムを使うことで、場合によっては溶媒の量はわずか 5% か 10% ほどに抑えることができる。さらに、Pemulen™ とキサンタンガムの一番優れているところは、常に pH 調整水で除去できることである。溶媒を使うことなく水だけでエマルジョンの除去ができるので、環境にも優しいシステムだと言える。

（図 5-32~36）

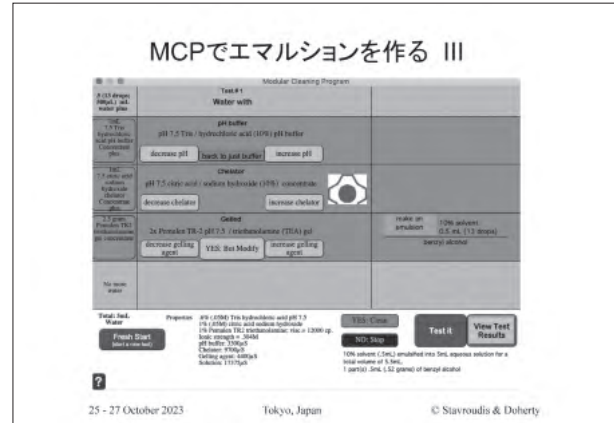


図 5-34

Pemulen™ & キサンタン- イエイ！

Pemulen™ とキサンタンガムのエマルジョンが特に優れている点は、水、可能なら、pH調整水を使うと、常に除去できるエマルジョンであること...

多くの場合、分散相に十分な溶媒を取り入れることで、従来はクリーニングに臭いのきつい溶媒が必要だったものを溶解することができる。溶媒は5%から10%と驚くほど少量で済むことが多い。

環境に優しい！

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-35

5-5. pH 調整水による除去

絵画作品上の除去したい汚れ：

ワニスと恐らく接着剤の中に、汚れが塗りなおした絵具とともに埋もれていた例：

pH 5.5 の DTPA、MES 緩衝液を入れてキサンタンガムで増粘し 20% のベンジルアルコールを加えて乳化させエマルジョンを調製した。(図 5-37)

石に落書きされたアクリル絵具の除去：

オレンジ色のスプレー塗料と油性ペンで書かれた落書きの例：

非常に多孔質のトラバーチン石であるから、(図 5-38 の写真のように) オレンジ色のスプレー塗料と油性ペンで書かれたものを除去するために溶媒を使用すると、塗料が穴に流れ込んでしまう。シランで洗浄することもできるが、その場合も色が石の中に移ってしまう。

エマルジョンを使えば、塗料はゲルの中に取り込まれる。pH 6.5 のクエン酸溶液をキサンタンガムでゲル化し、10% ベンジルアルコールを加えた。ゲルは調整水で拭き取り除去するか、水でも取り除くことができる。(図 5-38)

5-6. ポリマー系安定化エマルジョン II - 信越化学 KSG 製品

ここまで連続相が水で、分散相が水に溶けない溶媒の O/W 型の安定化エマルジョンについて述べてきたが、一方で、ポリマー系安定化エマルジョンは、水を分散相、反応性が弱いまたは不活性である物質を連続相とする、W/O 型でも調製できる。

例えば、信越化学工業株式会社の KSG 製品。連続相がシクロメチコンで非常に極性が低く、他の物質と相互作用を起ささない。水は分散相にあるため、材料に影響を与えことなくその役割を果たす。(図 5-39, 40)

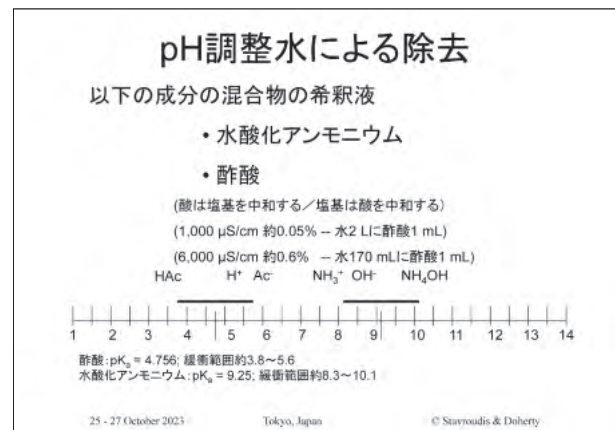


図 5-36

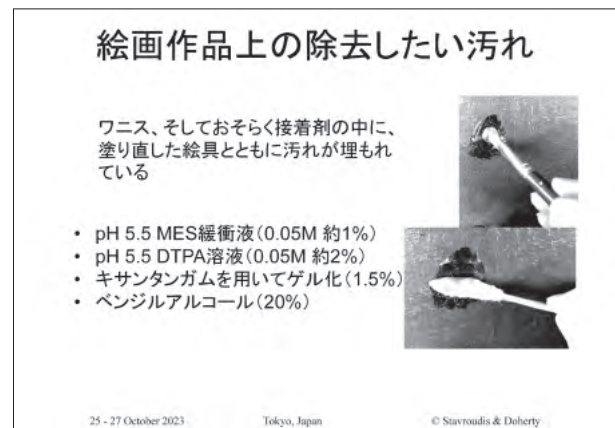


図 5-37

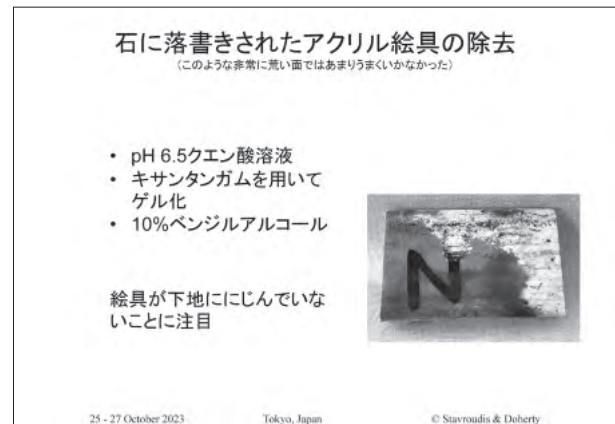


図 5-38

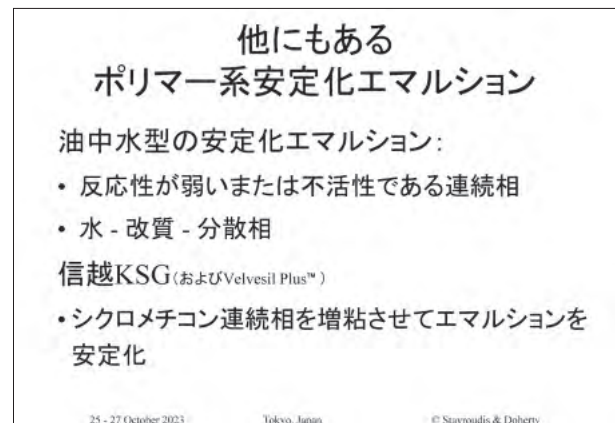


図 5-39

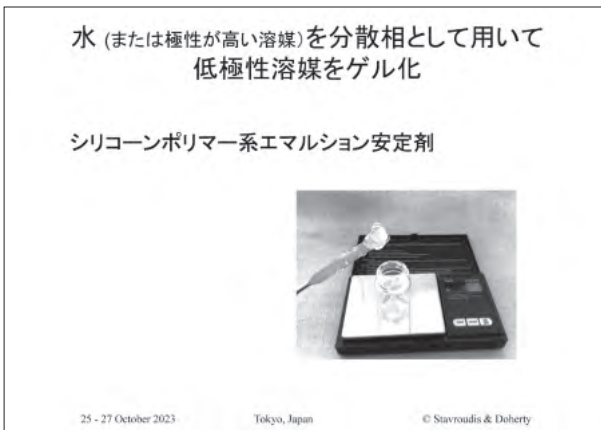


図 5-40

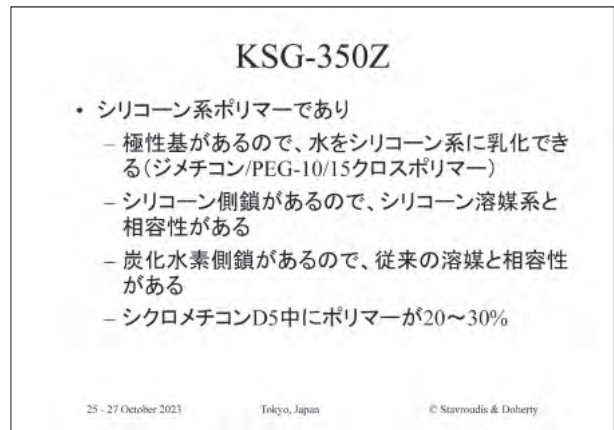


図 5-42

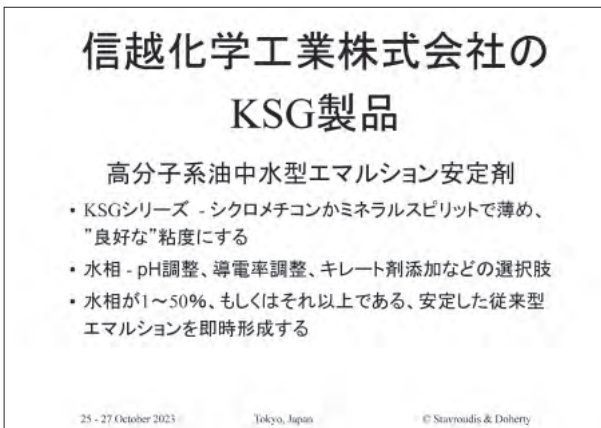


図 5-41

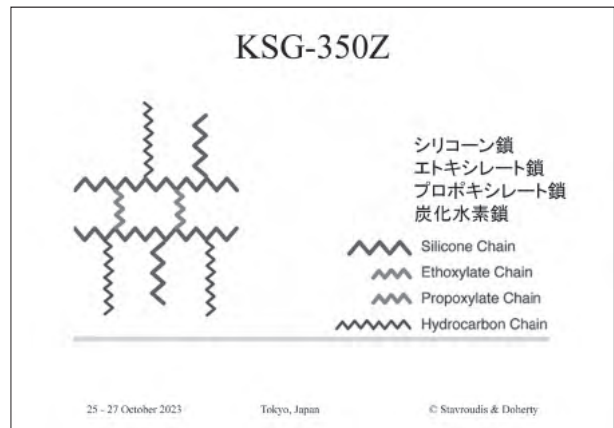


図 5-43

従来のエマルジョンの作り方と、それがいかに簡単であるかを見てきたが、KSG-350Zを使えば、W/O型エマルジョンも簡単に作る事ができる。

調製方法：

まず KSG-350Z を使用する。適量のシクロメチコンを加え良好な粘度にする。そこに水を分散相として加える（繰り返しになるが、安定化エマルジョンではキレート剤、界面活性剤の添加、pH の調整、導電率の調整が可能である。つまり水相に入ることができる全てをエマルジョンに加えることが可能）。

水 1% から 50% 以上の水まで、安定した従来型エマルジョンを取り揃えることができる。(図 5-41)

KSG-350Z はその構造に、水をシリコン溶媒に乳化できる極性基、シクロメチコンとの相溶性を高めるためのシリコン側鎖を持ち、そしてミネラルスピリットとの相性を良くする疎水性の炭化水素鎖を持つため従来の溶媒と相容性がある。KSG-350Z のボトルに入っている粘度の高い溶液には 20 ~ 30% のポリマーが含まれている。

(図 5-42~44)

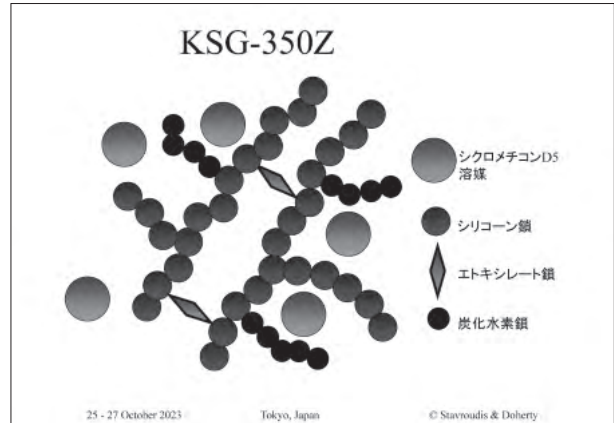


図 5-44

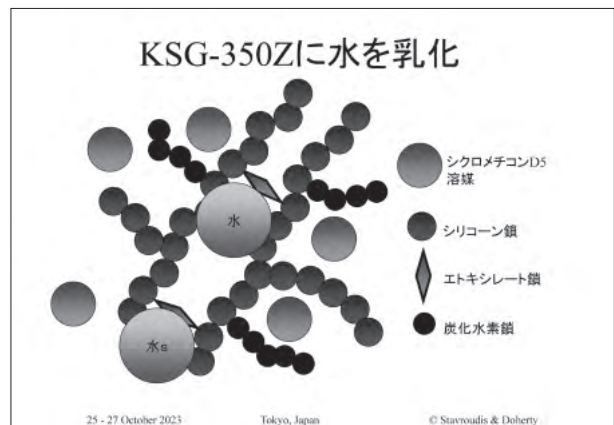


図 5-45

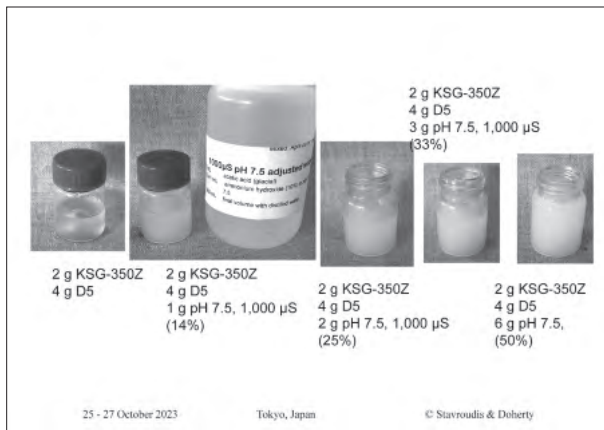


図 5-46

実際に混合した試料の写真を示す。一番左の写真は 2 g の KSG-350Z と 4 g のシクロメチコン D5。ここに 1 g の pH 7.5 の調整水を加え 14% にする。2 g を加えると 25% になる。6 g 加えたときは 50% になり、半分は KSG-350Z、半分は水溶液となる。(図 5-46)

より良いエマルジョン状態を作るために、図のように注射器から注射器へ針で注入しながら調製することが可能である。そのまま注射器内に保存して、使用する際に筆の先端につける。(図 5-47)

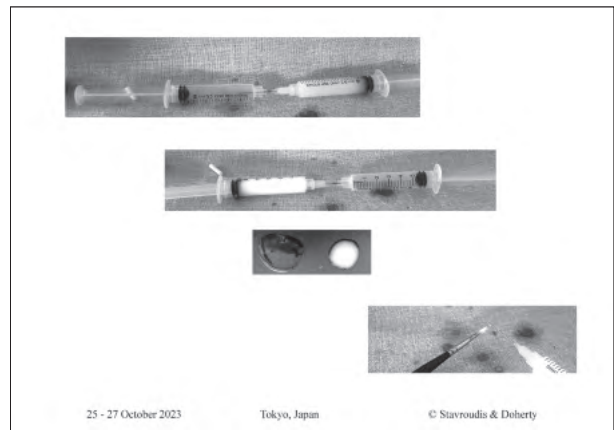


図 5-47

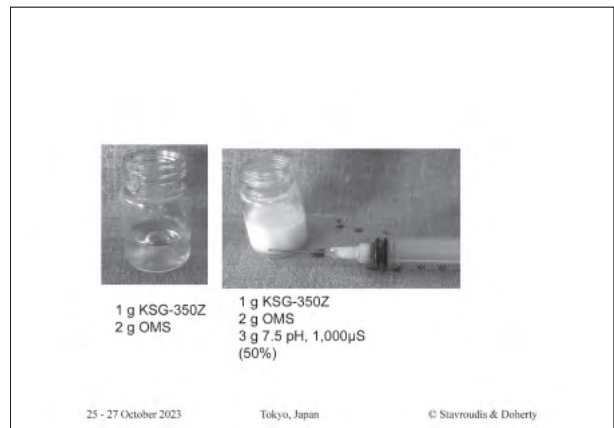


図 5-48

ここではミネラルスピリットでエマルジョンを調製。水溶液 3g、KSG-350Z 1g、無臭のミネラルスピリット 2g。(図 5-48)

KSG-350Z は親水基を有するので、シリコン系溶媒と混合できない溶媒ともエマルジョンを作ることができる。理論的にはアセトンでも可能。それとアセトンとエタノール混合物、もちろん、ベンジルアルコールが最良である。(図 5-49, 50)

でも待って、まだある！

KSG-350Zは極性が低いので、シリコン系溶剤と混和しないどんな溶媒ともエマルジョンを作れる

これにはアセトン、アセトンとアルコールの混合物が含まれる。そしておそらく最高なのはベンジルアルコールである...

図 5-49

図 5-51 中が一番左の写真が KSG-350Z とシクロメチコン D5 の混合物である。中央がこれにベンジルアルコールを混合したエマルジョン、右の写真がここにさらに pH 7.5、1,000 μS/cmの水を加えたエマルジョン(ダブルエマルジョン: KSG-350Z 中にベンジルアルコールが乳化され、2.5%の水も KSG-350Z 中に乳化されている)である。(図 5-51 中には 7.5 のみ記載)



図 5-50

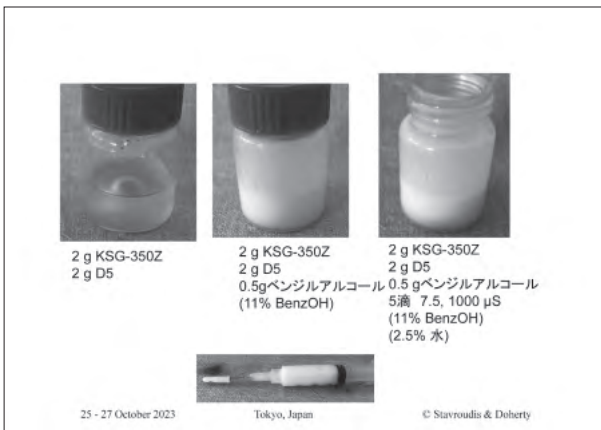


図 5-51



図 5-53



図 5-52

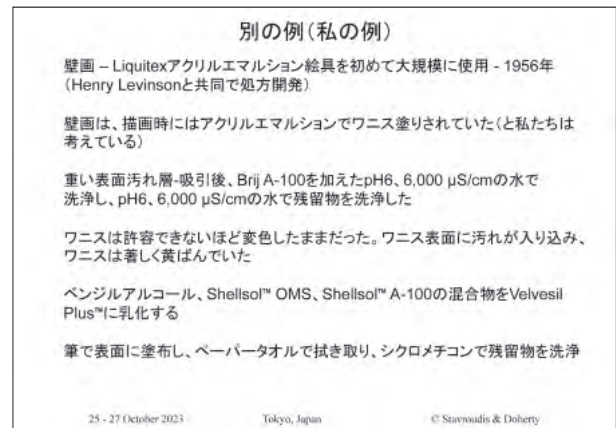


図 5-54

これは水に影響を受けやすい面に非常に適したシステムである。少量の pH 調整水やキレート剤が入った水溶液が分散相で、連続相が KSG-350Z やシクロメチコンであるから、水に非常に影響を受けやすい表面に対してもわずかな相互作用しかない。

ベンジルアルコールは溶媒として働き、溶解を促す。
 箔を貼った額などの木製品のクリーニングなどに最適な方法ではあるが、残念なことに、KSG-350Z とシクロメチコン D5 は環境にはあまり優しくない。(図 5-51)

5-7. ポリマー系安定化エマルジョンの除去

ポリマー系安定化エマルジョンの残留物の除去には、ホワイトスピリットやシクロメチコン D5 を使用する。写真のように、ホワイトスピリットやシクロメチコンは KSG-350Z を溶解することがわかる。(図 5-52, 53)

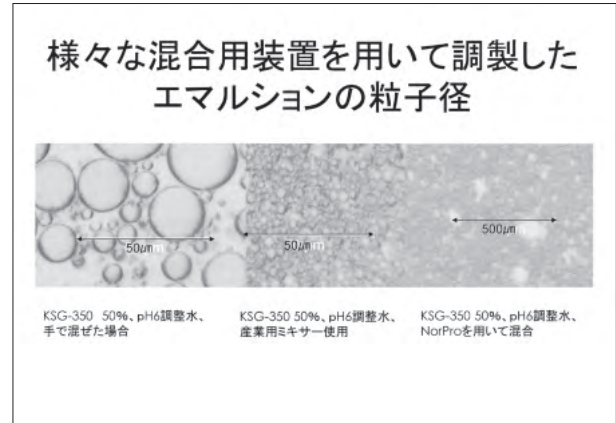


図 5-55



図 5-56

エマルジョンの分類(種類)

エマルジョン: 2種類の混じり合わない液体からなる安定した混合物

マイクロエマルジョン: 油、水、界面活性剤、界面活性剤補助剤(cosurfactant) からなる、透明で安定した等方性の液体混合物。通常のエマルジョンとは異なり、マイクロエマルジョンは成分の単純な混合によって形成され、通常のエマルジョンの形成によく用いられる高せん断条件は不要である。

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-57

エマルジョンの分類 – 粒子径

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-58

5-8. マイクロエマルジョン

5-8-a. エマルジョンの分類

一般にエマルジョンとは、混じり合わない2つの液体の安定した混合物のことである。

マイクロエマルジョンは透明で安定している。油または溶媒、水、界面活性剤の混合物で、多くの場合、共界面活性剤が添加される。マイクロエマルジョンの特徴は、熱力学的に安定していることであるが、これは、乳化剤が熱力学的に安定であることを意味する。

つまり、従来エマルジョンは、調製時に激しく振らなければならないが、マイクロエマルジョンの場合は、上下逆さまにするだけで形成される。(図 5-57, 58)

従来型エマルジョンの径は大きくミセル中に溶媒を多く含んでいる一方、マイクロエマルジョンは、小さな球体が多くある。(図 5-59, 60)

エマルジョンの分類 – 表面積

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-59

エマルジョンの分類 – 表面積

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-60

5-8-b. O/W型マイクロエマルジョン

水を連続相とし、溶媒を分散相とする水中油型マイクロエマルジョン – Baglioni 式マイクロエマルジョンを紹介する。Piero Baglioni 教授がクリーニングのために処方したもので、ナノ構造流体 (Nano Structured Fluids (NSF) または膨潤したマイクロエマルジョン (Swollen micelle microemulsions) と呼ばれる。(図 5-61)

“水中油型”マイクロエマルジョン

水は連続相、溶媒は分散相

- “Baglioni式”マイクロエマルジョン
- ナノ構造流体(NSF)
- 膨潤したミセルマイクロエマルジョン

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-61

なぜエマルジョンを使うのか？

既知のように、水溶性と非水溶性の物質が混じりあったものを、一緒に処置しなければならないケースがある。エマルジョンでは、連続相は表面に対して不活性である、つまり分散相が表面と相互作用する時間はごく短時間であるから、基材に影響するほどではない。それがエマルジョンを用いる利点である。

ここで、新しい概念として、ポリマーの保護層をDewetting（脱濡れ現象）を利用して除去する方法を紹介する。（図5-62）

5-8-c. Dewetting

滴を垂らしたときに、表面に親和性があり液がはじかれず広がることをwetting（濡れる）という。

Dewettingは、表面が濡れるwettingと全く逆の現象である。

流体力学においてDewettingというのは固液界面、固固界面、液液界面で起こりうるプロセスである。一般にDewettingは強制的に覆われた非湿潤性の表面から液体が引き戻されるプロセスをいう。エネルギー的に不安定な液体薄膜が安定化するプロセスであり、逆のプロセスである、液体が基材上に広がることをWettingという。

一般的には、液体薄膜が割れて窪み／穴（基板が露出した領域）が形成され、それらが広がることにより液体薄膜の凝集が起こり、最終的に液滴が形成される。

（非常に均一な層が存在し、そこに微小な亀裂／歪みが生じると、均一であった層が不安定化する。層はエネルギー的にどちらの状態にいきたいか、どちらが安定か選択する。何か歪みが生じた際ポリマー自体が丸まる方がエネルギー的に安定になる＝徐々に均一な層から剥がれ、液滴の形になっていくのをDewettingという。）（図5-63）

Dewettingとは、液体の均一な層が不安定化し、界面のエネルギーと分子間エネルギーによって、静止した液滴の明確なパターンに分解される流体力学的プロセスである。この現象を、作品の基材からポリマー薄膜、作品表面の保護層を除去するのに応用することができる。（図5-64）

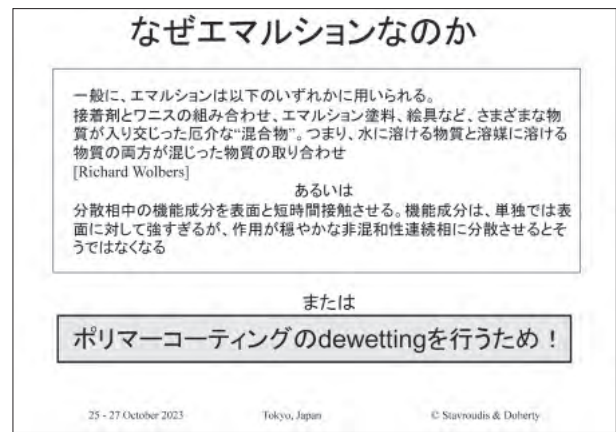


図5-62

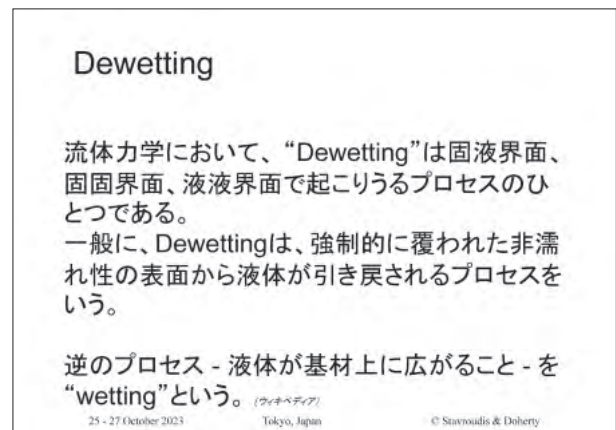


図5-63

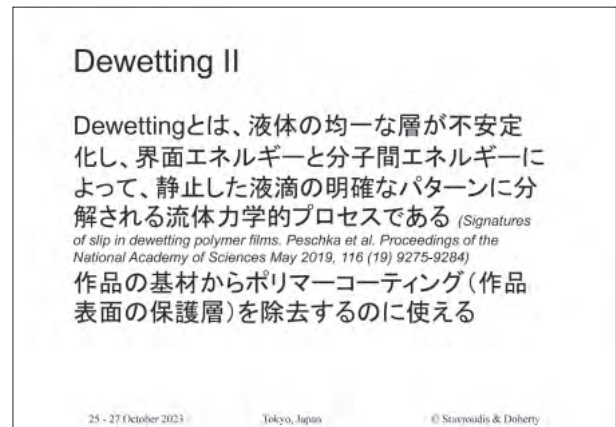


図5-64

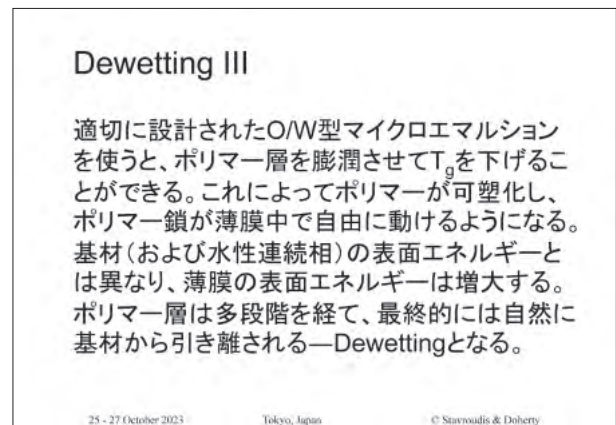


図5-65

Dewettingのプロセスでは、表面にあるポリマーの層を、濡れている状態から濡れない状態に変える。

図 5-66 の図右のように、まず中心が窪みドーナツ状になり、端から持ち上がり隆起し基盤から引き離されていく。(図では下から上の順)。最終的に液滴のような形になり、他段階を経て、物理的にポリマー層を剥がすことができるというのが Dewetting。(図 5-65~68)

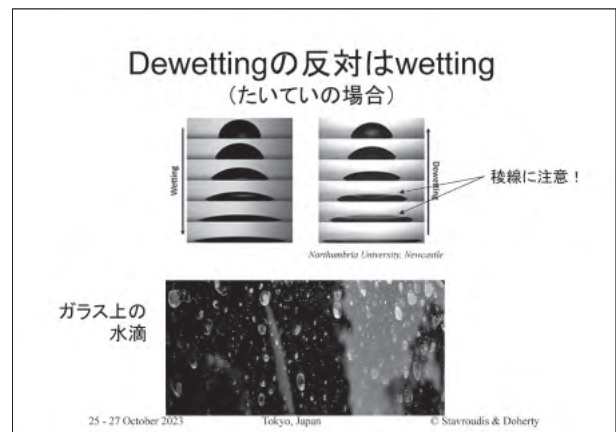


図 5-66

Baglioni のマイクロエマルションは、一般的なマイクロエマルションとは異なり、膨張したミセルのマイクロエマルションと呼ばれている。

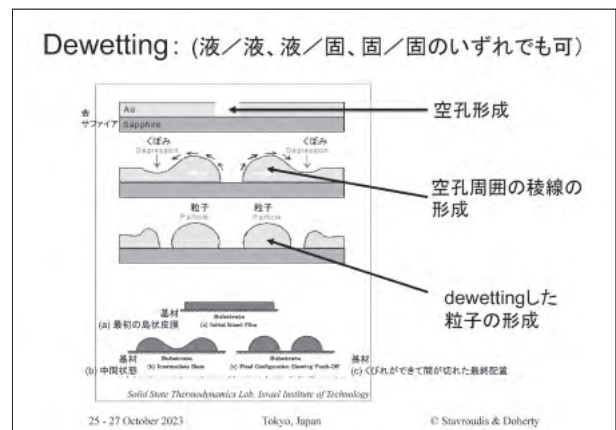


図 5-67

図 5-69 には Baglioni らの論文 [Baglioni, Michele & Giorgi, Rodorico & Berti, Debora & Baglioni, Piero. (2013). Smart cleaning of cultural heritage: a new challenge for soft nanoscience. Nanoscale. 4.] から Dewetting の模式図を示した。

ミセルは界面活性剤の SDS (ドデシル硫酸ナトリウム)、また、共界面活性剤として *n*-ペンタノールからなる (マイクロエマルションではしばしば共界面活性剤を使う)。

ミセルの中には分散層である酢酸エチルと炭酸プロピレンが存在する。このミセルが他と違うのは、ミセル内部の溶媒が部分的に水に溶けることである。界面活性剤の助けにより水中に出てきた少量の溶媒は、ポリマー層にも移動する。ポリマーは水相と分散相の両方から溶媒を吸収する環境であり、ポリマーが自分にとって最適な溶媒を選んでいるような状況である。

つまり、適切に設計された O/W 型のマイクロエマルションを使うと、ポリマー層を膨潤させることができる。ポリマー層を膨潤させると T_g (ガラス転移温度) を下げ、ポリマー分子が動きやすくなる。(図 5-69)

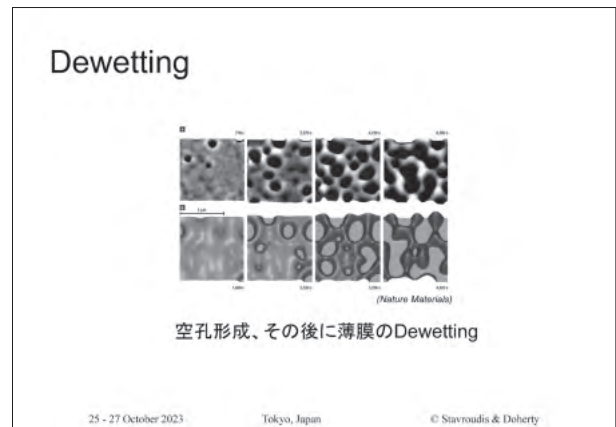


図 5-68



図 5-69

ポリマーが最も低い T_g を与える溶媒を取り込んだ時、ポリマー分子は可塑化し、Dewetting 現象により絵具層からポリマー層が除去される。(図 5-70)

ここで、ポリマー自体は溶けているわけではなく膨潤している状態であるから、基材の中には入り込まない。Dewetting プロセスは数分で終わることもあるが、数時間かかることもある。その間、マイクロエマルジョンを表面にとどめておくために Evolon®、Piero Baglioni の会社が作った Nanorestore Gel® Peggy、Nanorestore Gel® Dry などの製品を使うことも可能である。また和紙のようなセルロースを使って、湿布のように使うこともできる。

Dewetting の他の方法と異なる点は、除去層を溶解して綿棒に吸い込ませて取る、という処置ではないことである。通常は溶媒で溶かしながら綿棒などに吸い取らせるが、Dewetting された物質は表面から物理的に取り除く。

乾いた綿棒を使って押すような感じで取り除いたり、pH 調整水でわずかに湿らせた綿棒で押すようにして取り除いたりするが、いずれにしても常に物理的に取り除く。(図 5-71)

Nanorestore Gel® Peggy と Nanorestore Gel® Dry の画像 (図 5-72)

図はポリオレフィン、Evolon® という製品。ポレオレフィンの不織布、微細構造の不織布である。繊維自体は図のような構造で、毛細管現象が起きる。(図 5-73)

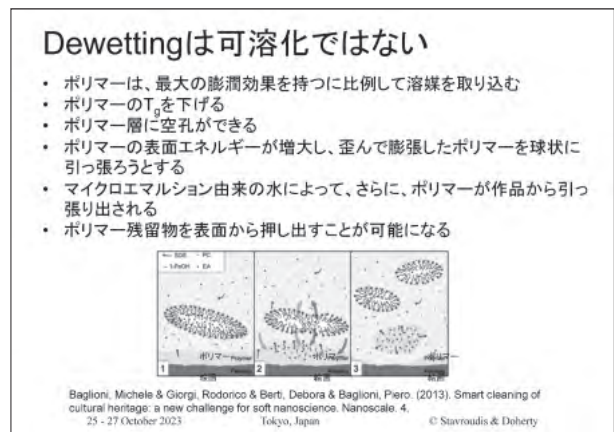


図 5-70

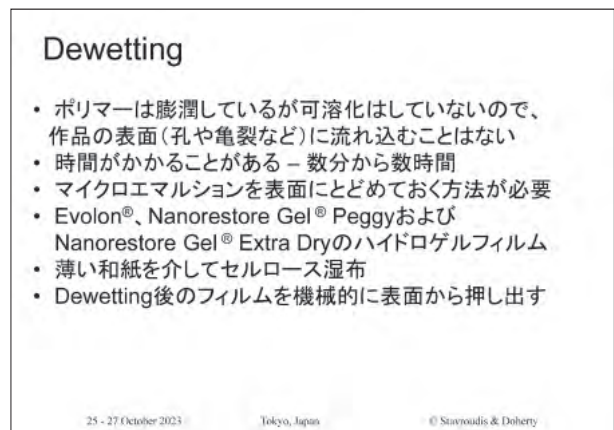


図 5-71



図 5-72

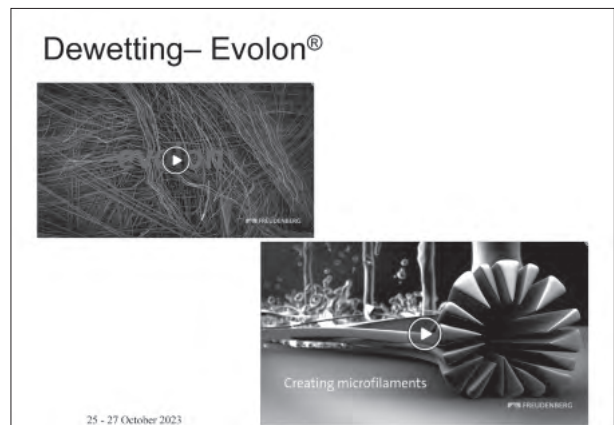


図 5-73

マイクロエマルジョン製品の写真。Baglioni の会社が販売している製品。(図 5-74)

マイクロエマルジョンの写真。完全に透明で、水のように非常に滑らかである。SDS (ドデシル硫酸ナトリウム)、エタノール、炭酸プロピレン、酢酸エチルなどを成分とする。(図 5-75)

これを MCP プログラムにどのように組み込むのか？
MCP に組み込む意義は何であろうか？

Baglioni 式マイクロエマルジョンは蒸留水で構築されている。水をよりうまく機能させるために pH 調整やキレート剤の添加など、調整できる操作が沢山ある。マイクロエマルジョンの中で起きている繊細なバランスを崩さないよう、界面活性剤は入れたくない。

Baglioni 式マイクロエマルジョンの調製方法の 1 つを下記に示す：

- 87% の水
- 5% の界面活性剤
- 8% の炭酸プロピレン (環境に優しい溶媒) (図 5-76)

蒸留水の代わりに MCP 溶液を使用し、pH やキレート剤を調整し、ゼロからマイクロエマルジョンを作ることできるが、時間がかかり、毎回 100 mL のマイクロエマルジョンを作ることになる。マイクロエマルジョンに MCP 溶液を加えることも考えられる。しかしこれではマイクロエマルジョンが希釈され、問題が生じる。(図 5-77)

そこで、界面活性剤と溶媒の量を文献の 2 倍にしてマイクロエマルジョンを作ることにした。

濃縮マイクロエマルジョン溶液 5 mL と MCP 溶液 5 mL とを混合する。マイクロエマルジョンを機能させるための適切な希釈 (文献と同じ濃度) ができあがる。これで、pH を調整し、キレート剤を加え、水を改良するために行うすべてのことが完了した。この操作は無駄に複雑で、まだ機能していないが、MCP の次のバージョンではできるようになる。(図 5-78, 79)



図 5-74



図 5-75

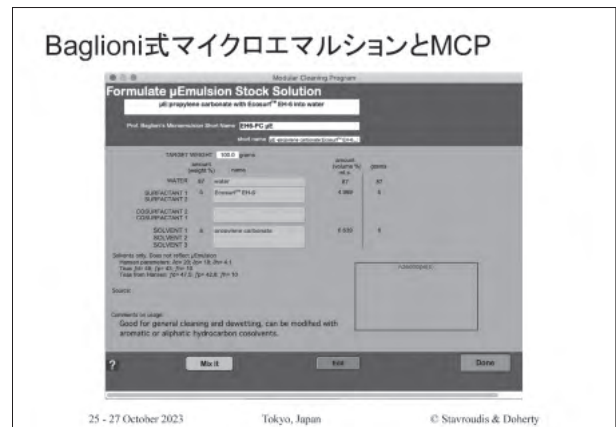


図 5-76

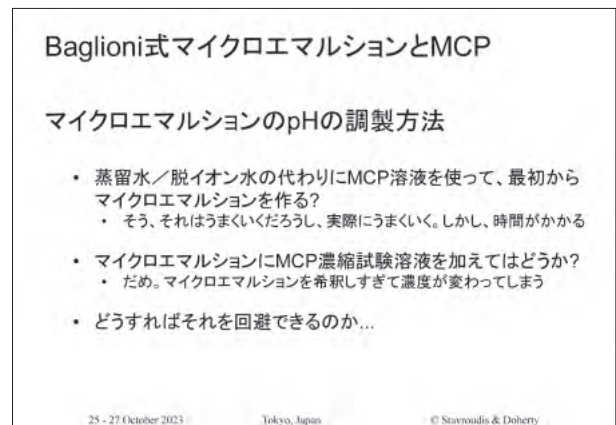


図 5-77

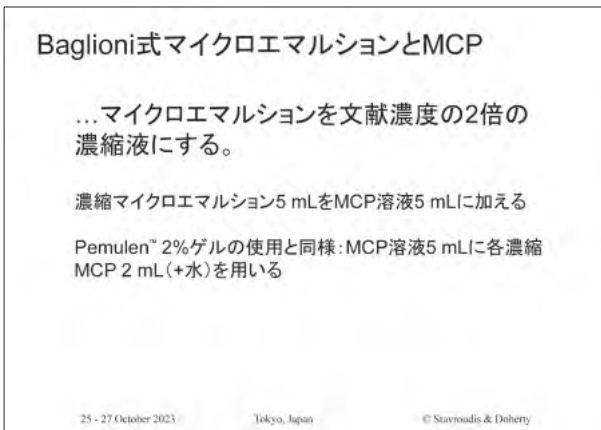


図 5-78

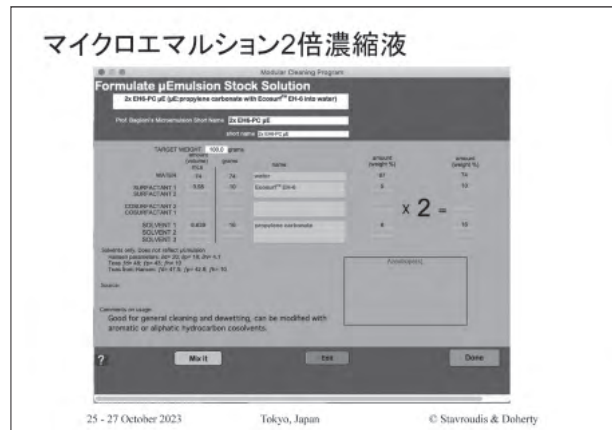


図 5-80



図 5-79



図 5-81

画面の [Mix it] をクリックするとラベルと調製方法を得ることができる。(画面には 2 倍濃縮液の材料とその調製方法が示されている)。

(MCP 画面、図 5-80, 81)

MCP 画面の [Emulsion] をクリックしてクリーニングテストを開始する。(図 5-82、MCP 画面)

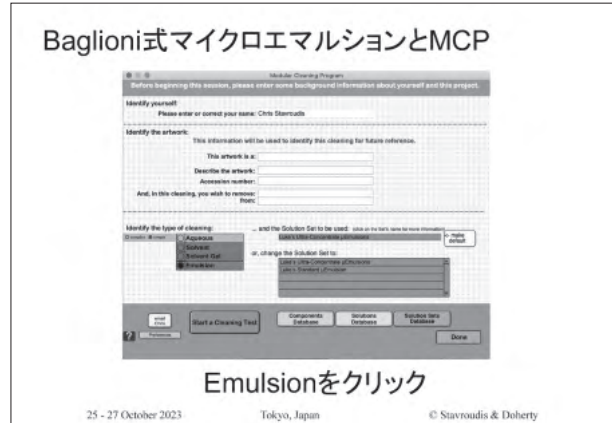


図 5-82

エマルジョンの選択肢は図のようになる。
Baglioni ナノ構造マイクロエマルジョン、Pemulen™、キサンタンガム、KSG-350Z、マイクロエマルジョン相図も表示される。ここで [Nano-Structured Fluid microemulsion] をクリック。(図 5-83、MCP 画面)

希望する量 [Amount of Test Solution] を選択する。5 mL、10 mL、それともそれ以上 (other) か。(図 5-84、MCP 画面)

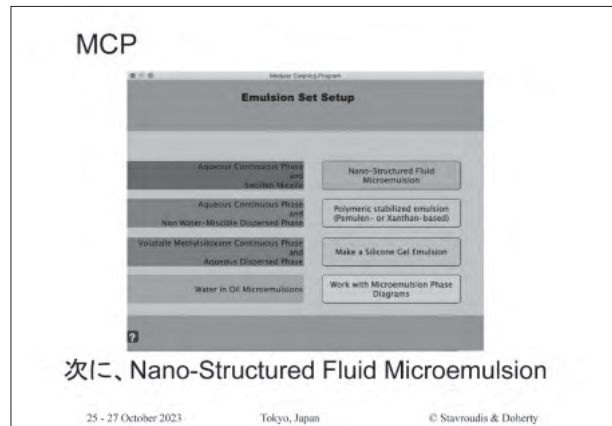


図 5-83

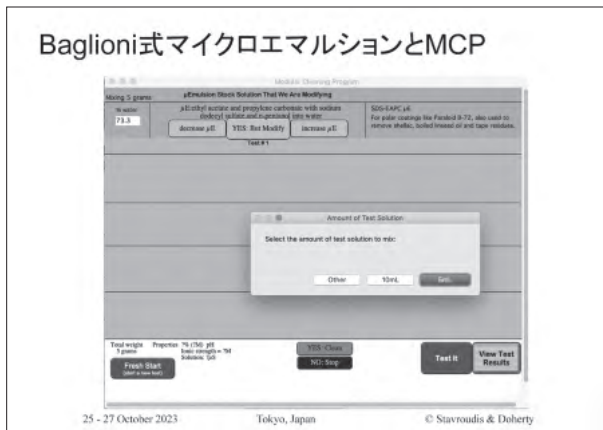


図 5-84

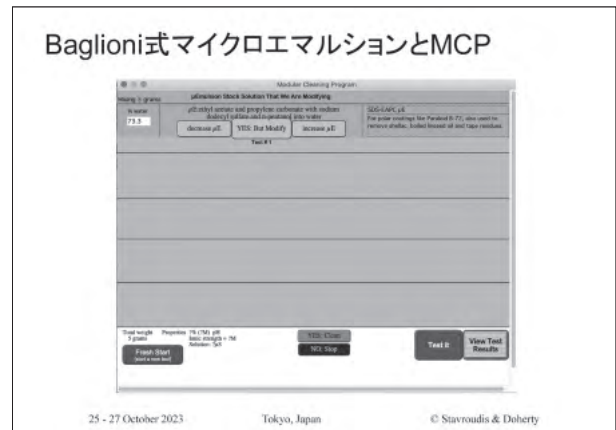


図 5-85

マイクロエマルジョンは現在、6つの調製方法があり、そのうちの1つは、Baglioniが販売しているマイクロエマルジョンの1つと同じであることがわかっている。

Baglioniは4種類を販売しており、そのうちの1つは、MCPのどのレシピよりも新しいものなので、何が入っているかは不明である。しかし私たちは、彼が発表した論文から他3つのマイクロエマルジョンは分かっている。これは Paraloid™ B72のようなコーティング材用で、シェラック、スタンドオイル、テープの残留物を除去するのにも使用される。SDS-EAPCと呼ばれており、彼が販売する製品の Nanorestore Cleaning® Polar Coating B という製品だと思う。(図 5-85、MCP 画面)

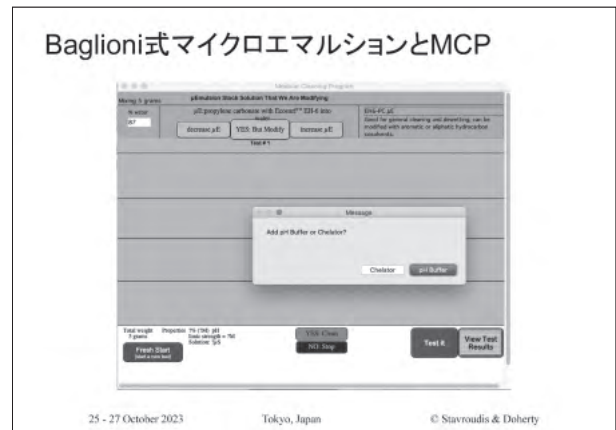


図 5-86

ここでオプションとして pH の緩衝液を加えるか、キレート剤を加えるなどの選択肢が表示される。

(図 5-86, 87、MCP 画面)

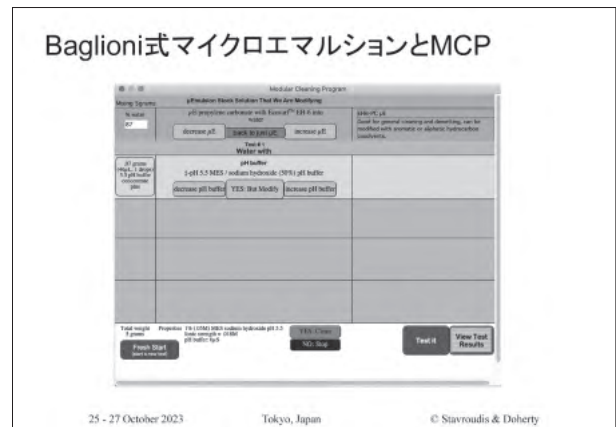


図 5-87

Dewetting を用いたクリーニング処置例：

作品表面にはニトロセルロース・ラッカーとシェラックの層があり、シェラックの層を残し、ニトロセルロースの層は除去したい。Dewetting を用いることで、きれいに除去できる。(図 5-88)



図 5-88



図 5-89

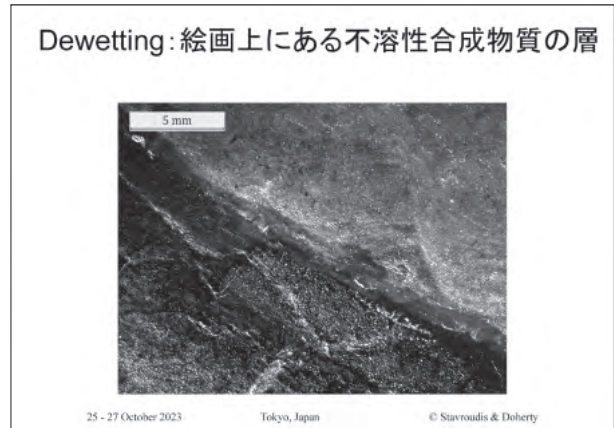


図 5-91

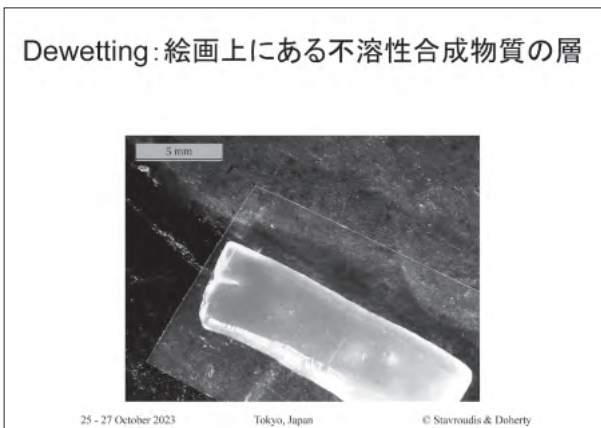


図 5-90

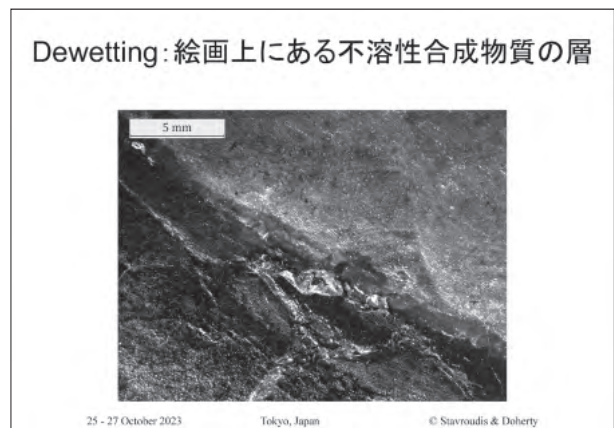


図 5-92

画像の白い布が先ほど紹介した Evolon®（不織布）で、表面をマイクロエマルジョンで湿らせるために使用している。湿布は、大体 1 時間くらいであったと思う。

Dewetting 現象が起きている。画像のように表面が網目状になって穴が開き、引き剥がすことができる。プラスチックの薄い板を使って物理的に剥がしていく。（図 5-89）

Dewetting のもう 1 つの例を示す。絵画に塗布された合成物質の層が、全く溶けない。Baglioni の Extra Dry gel【現在は Nanorestore Gel® Medium Water Retention – MWR という商品名】に彼のマイクロエマルジョンの 1 つを浸し、画面の上に置いた。（図 5-90）

これらの写真でも分かるように、穴が広がり、徐々に液滴のような形になっていく。少し押してワニス層を除去する。ゲルをのせた箇所からはワニス層が取り除かれ、残りの部分はまだ取り除かれていない。（図 5-91~93）

また、通常のエマルジョンと同じように、汚れやコーティングを落とす際にマイクロエマルジョンを使用することもできる。

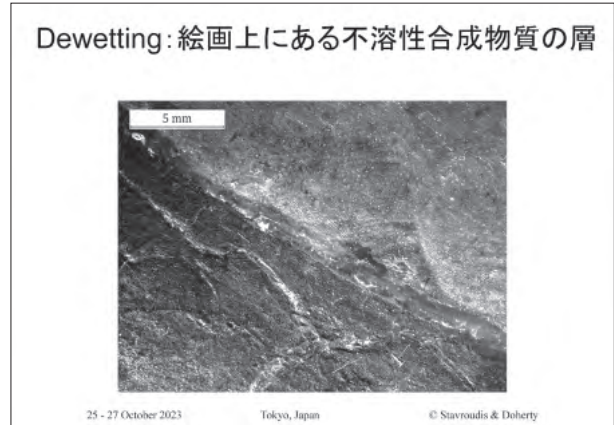


図 5-93



図 5-94



図 5-95

例：アリゾナ州立博物館所蔵のかご（図 5-94）

例：陶器の鉢で、表面の汚れが除去されたもの。

（図 5-95）

例：Luke Addington のプロジェクト

250年にわたる歴史の中で、リンシードオイルが何層にも塗られた扉。彼は何ヶ月もかけて Pemulen™ のエマルジョンを使って扉をクリーニングした。鴨居部分のクリーニングは、Dewetting 現象を使い、一日で終了した。

（図 5-96）

マイクロエマルジョンを使ってフレスコの汚れを除去した例：O/W 型のマイクロエマルジョン（図 5-97）

5-8-d. W/O型マイクロエマルジョン

もう1つの選択肢は、W/O型マイクロエマルジョンである。連続相に非水溶性溶媒、分散層の水の中に pH調整水、緩衝液とキレート剤を入れることが可能になるようにしたいと考えている。これは MCP で構築することができるようにするためである（MCP の独立構成要素は分散相中）。

連続相として、シクロメチコンやミネラルスピリット、ホワイトスピリットなどの極性が低い溶媒を使いたい。

MCP 成分を含む水をそこに分散させる。（図 5-98, 99）

このマイクロエマルジョンの調製は、写真のような相関図、道具を使って行う。（図 5-100）



図 5-96

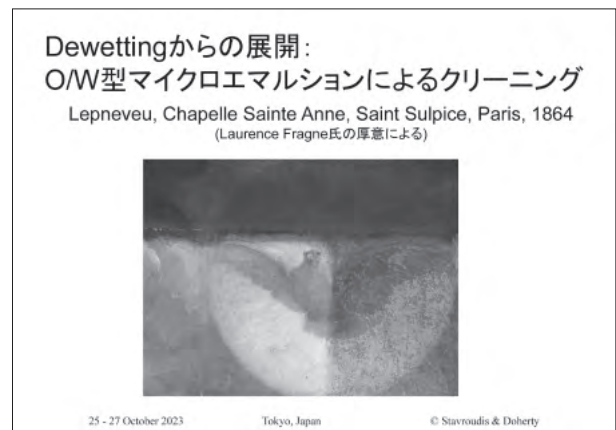


図 5-97

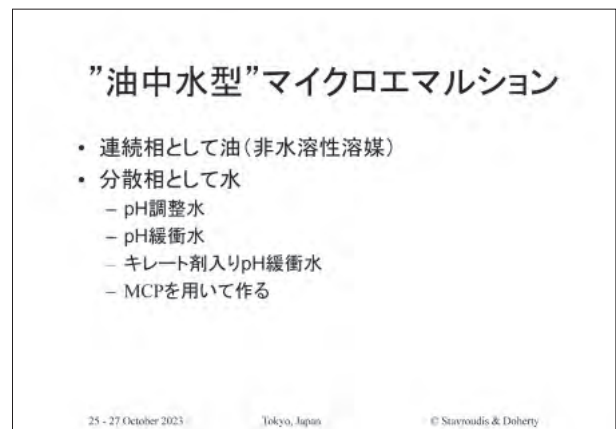


図 5-98

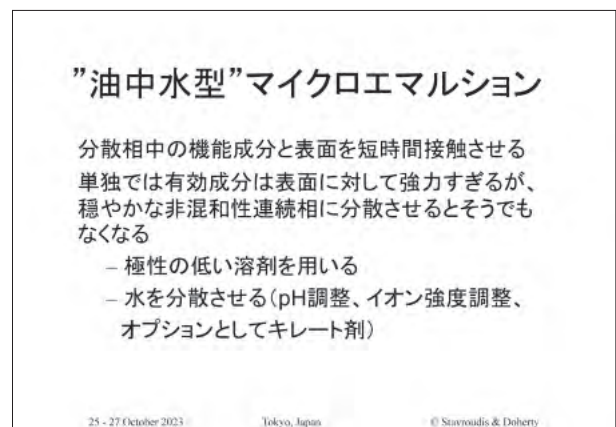


図 5-99



図 5-100



図 5-102



図 5-101



図 5-103

写真はマイクロエマルジョンの調製中。図 5-101 はまだ完全にはできていない状態。図 5-102 の写真が完全に美しくできた状態である。(図 5-101, 102)

マイクロエマルジョンは非常に温度に影響を受けやすいので、持っているだけでも指の温度で普通の従来型のエマルジョンに変化する。(図 5-103)

ダウ・ケミカル社、ゲティ保存研究所、テート美術館の共同研究により、3種類のマイクロエマルジョンが開発された。

1つ目は床掃除には適していたが、美術作品には危険なもので、2つ目はよいマイクロエマルジョンだったが、アクリル絵具には強すぎるものだった。

3つ目はとても穏やかなもので、界面活性剤の Triton™ GR-7M を使用。ミネラルスピリットが入っている。(図 5-104)

図には我々が使った界面活性剤を示した。Ecosurf™ という別の界面活性剤と構造が似ている。(図 5-105)

Dow/CGI/TATE マイクロエマルジョン フェーズ 3
注記および考えられる問題

Triton™ GR-7M 界面活性剤/共界面活性剤

- ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(ドクサートナトリウム) 64%
- 2-エチルヘキサノール(またはエタノール) 2~3%
- ミネラルスピリット(および芳香族成分) 34%

界面活性剤の残留物を除去するには、少量のイソプロパノールをミネラルスピリットに混ぜて用いる

アルコールがないと、徹底的に残留物を除去した後も絵具表面に油性の界面活性剤が残ることがある(Bronwyn Ormsbyの試験は別のことを主張)

界面活性剤はアクリル絵具表面と相互作用しないようだ！
(経験的観察 - 未実証)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-104

ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム
スルホコハク酸ジオクチルナトリウム(Na-DOSS、
DSSまたはDOSS)ドクサートナトリウム(Colace, Ducolax)

非常に面白い界面活性剤！

- 微かに水溶性
- ミネラルスピリットとシクロメチコンに可溶(少量のイソプロパノールを加える必要があるかもしれない)
- 安全 - 下剤の有効成分

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-105

DIY Triton™ GR-7M

- 67% Na-DOSS
- 2% イソプロパノール
- 31% Shellsol™ D-38 (またはホワイトスピリッツなら何でも可)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-106

Triton™ GR-7M は手に入れることが難しいので、自分で作ってみた。この界面活性剤を使って、2%のイソプロパノール、31%の Shellsol™、またはホワイトスピリットを入れる。(図 5-106)

これが Triton™ GR-7M の相関図であり、問題は水がほとんど含まれていないのであまりきれいにすることはできないことである。(図 5-107)

5-8-e. 残留物の除去

これらの調製方法の中には、界面活性剤が 60% 使われているものもある。調製方法の多くには界面活性剤が大量に入っている。これらのマイクロエマルジョンの残留物を除去するときには、私はミネラルスピリットと 2%のイソプロパノールを使う。純粋なミネラルスピリットだけでもよいとの意見もある。

このマイクロエマルジョンは、界面活性剤の含有量が多いという問題があるのは間違いない。これは残留界面活性剤の除去という課題につながる。

界面活性剤の EH-3 を使ったマイクロエマルジョンもあるが、これは表面に大量の残留物を残すので、私たちはもう使っていない。(図 5-108)

5-8-f. 最終的考察

マイクロエマルジョンの良い点は、とても表面積が大きいので、取り除きたい表面と接する面が大きいということ、完全に透明であること、SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) を使う場合は、通常はアルコールである共界面活性剤を必要としないことである。(図 5-110)

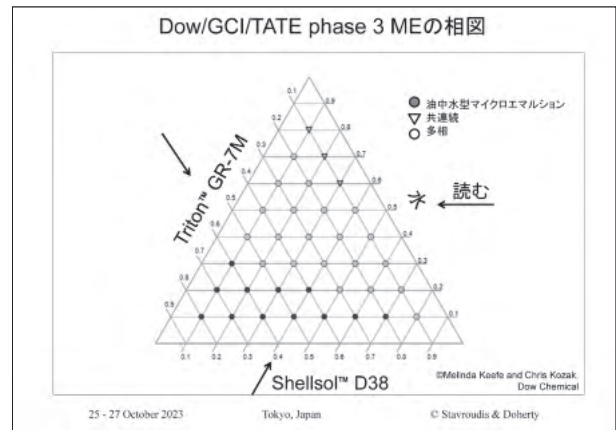


図 5-107

マイクロエマルジョンの残留物の除去

HLB値の低い界面活性剤は水には溶けにくくなるが、極性の低い溶媒には溶ける

Triton™ GR-7M (ここでは界面活性剤)

- したがって、界面活性剤の残留物は溶媒 + IpOH で除去できる
- わずかに水に溶ける(が、目的はある種不達成)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-108

マイクロエマルジョン - 最終的考察

以下の点で必ず問題がおきる

- 界面活性剤含有量が高い場合
- 残留界面活性剤の除去の可能性
- Wolbersは、クリーニング後のアクリル絵具表面に大量のEH-3を発見した。残留物の除去も課題だった可能性がある

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-109

マイクロエマルジョン - 最終的考察

マイクロエマルジョンの魅力

- 相どうしの間にある表面積が大きい
- 透明性と粘度のコントロール
- Na-DOSS系は界面活性剤(長鎖アルコール)が不要
- イソプロパノールに少し助けてもらうと、どちらも分散相に溶ける

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 5-110

6. 保存修復におけるシリコーン系溶媒


本章のスライドは講義中では使用されなかったが、講師のご厚意により一式をこちらに掲載する。

慣れるのに少しかかる


- 絹のような滑らかな肌触り - 美術作品に使用するには脂っぽく、とんでもない気がする
- 低い表面張力 - どこにでも行く
- 私達が最も頻用するのは、蒸発速度の非常に低いシリコーン溶媒である
- 完全に蒸発するなんて信じられない (が、蒸発する！)
- 綿棒から綿が滑り落ちる
- どこでも手に入る

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

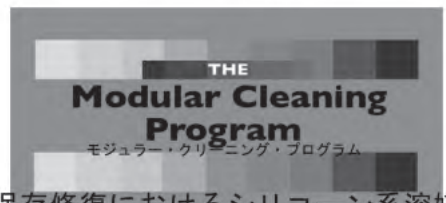
図 6-04



国立アートリサーチセンター
National Center for Art Research



東京文化財研究所
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties



**THE
Modular Cleaning
Program**
モジュラー・クリーニング・プログラム

保存修復におけるシリコーン系溶媒



2023年10月25～27日

Chris Stavroudis, 絵画保存修復家 (米国ウエストハリウッド)

図 6-01

濾紙からの蒸発

シクロメチコンD5 (Kremer Pigmenteより購入)

2時間後

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-05

シリコーン系溶媒

独特の特性：

- 極性が極めて低い
- 無臭
- 100%揮発性

23 & 30 January 2023 UCLA/Getty © Stavroudis & Doherty

図 6-02

長所...

- 殆どの物質と殆どまたは全く相互作用しない
- 殆どのプラスチックに使用して安全
 - メタクリレート系プラスチックを多くの溶媒に長時間曝露。供試溶媒の中で、シリコーン系溶媒は、表面にひび割れを生じなかった、または発生が最少であった
- Queens Conservationの学生の修士論文によると、シクロメチコンD4を紙に対して試験したところ、人工的経年劣化試験では変化が見られなかった

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-06

シリコーン系溶媒

健康と安全性にかかわる問題

- 無臭
- 100%揮発性
- 人工シリコーンの化学

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-03

...そして短所

- 可塑剤を溶解し抽出する。乾燥時に体積変化を起こすのに十分な量を抽出することがある
- 軟蠟をわずかに溶かし、蒸発面に潮の引いた後のような線ができる原因となる
- シリコーン成分と相互作用する可能性がある
- マイルドな水素結合受容体であるが、そのことが溶解度パラメータには反映されていない。
- 健康への影響

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-07

健康および安全性

問題があるなら、私たちは皆、大問題を抱えていることになる！

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-08

安全性に関するイラスト表示

- D4
 -
 -
 -
 -
- D5
 -
 -

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-12

一日曝露量

- 米国で生産されるシリコーン製品の半分は制汗剤/デオドラント剤に使用されている
- ヘア製品（リンス）には最大85%のシクロメチコンD5が含まれていることがある（そのほとんどは排水に流れ込むことになる）
- 実質的に無臭
 - 長所 - 無臭
 - 短所 - 曝露に関する警告がない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-09

呼吸用保護具

呼吸保護：

- シリコーン溶媒には検出できる臭気がないため、作業員の暴露管理のために空気清浄用呼吸用保護具を使うことができない
- 法律上、送気マスク（SCBAまたは空気供給ライン）の使用が必要である
- SDS (safety data sheet) の記載：
 - 29 CFR 1910.134または欧州規格EN 149に記載されているOSHA呼吸用保護具規則に従うこと。暴露限度を超える場合や、刺激その他の症状が生じた場合は、NIOSH/MSHAまたは欧州規格EN 149で承認された呼吸保護具を用いること

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-13

数字で見るシクロメチコン

ThermoFisher Scientific社データ

物質名	LD 50経口	LD50皮膚	LD50吸入	日付
D4	1540 mg/kg (ラット)	794 μ L/kg (ウサギ)	36 g/m ³ (ラット、4時間)	2018年1月19日
D5	>24,135 mg/kg (ラット)	>16 ml/kg	記載なし	2018年1月23日

物質名	生殖毒性分類
D4	1B (生殖能または胎児への悪影響のおそれ)
D5	2 (生殖能または胎児への悪影響のおそれの疑い)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-10

呼吸用保護具 II

呼吸保護：

- シクロメチコンが呼吸用保護具の有機蒸気カートリッジに吸収されるという直接的な情報は見つかっていない。しかし：
- 研究では暴露試験でD4とD5を定量的に捕捉するために「活性炭バスケット」を用いることから、有機蒸気カートリッジ付き呼吸用保護具がシクロメチコン、ひいてはあらゆる揮発性メチルシロキサン系溶媒を吸収すると考えることは極めて安全な仮定である

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-14

数字で見るシクロメチコン II

Kremer Pigmente社 (2017年1月5日)

シクロメチコンD5

- DNEL (Derived No-Effect Level: 導出無影響レベル)
 - 97.3/24.2 mg/m³ (作業者が吸入した場合) 全身/局所作用
 - 17.3/4.3 mg/m³ (消費者が吸入した場合) 全身/局所作用
 - 5 mg/kg (消費者が飲み込んだ場合) 全身/局所作用

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-11

異論のない事として

- D4はD5より安全性が低く、保存修復家は、適切な換気とPPEを用いずにこれを使用すべきでない
- (D4を使う理由はないと思う)
- どちらも環境に悪いので、絶対に廃水に流してはならない
- D4はEUで禁止されており、D5は2020年に洗い落とすタイプの消費者製品での使用が禁止された (保存修復用途は免除)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-15

わかっていること

- EUによる水域投棄量、年間1万~10万トン
- 規制値は0.1%未満
- 保存修復家の使用濃度は100%
- D4、D5は疎水性であるため、堆積物に蓄積し、さらに水生生物性物質に蓄積する
- 化粧品会社はD4、D5の使用から撤退中
- 難分解性、生物蓄積性、生態毒性を含む複数の環境懸念があり、ヒトで内分泌かく乱作用の可能性が示唆されている(D4)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-16

2015年EU消費者安全科学委員会 (SCCS) シクロメチコンD5に関する意見

"SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) は、入手可能な情報に基づき、ヒト皮膚を対象とした試験管内試験の結果を、化粧品に含まれるD5の経皮曝露後のリスク評価に用いることができると考えた(参考文献32-33)。純粋なD5を用いて得られた吸収率の最も保守的な推定値を用いることにする。ガイダンスのSCCSの注釈によると、平均+1標準偏差で0.06吸収となる..."

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-20

わかっていること II

- EUはD4の使用を禁止しており、2020年時点でD5の使用を禁止している
- 米国は2014年以来、シリコーン溶媒の評価を検討している
- カナダは、D5は環境に危険をもたらさないが、D4は大量に環境に流入していると考えている
- EUは、D5をPBTおよびvPvB (非常に難分解性で、非常に生物蓄積性が高い) と定めた
- D4、D5は大気によって地球上の遠隔地に運ばれる—北極圏で発見された
- 毒性に関する話題については、両方の立場の感情が非常に高まっている。強力な産業が関与している-化粧品・クリーニング

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-17

2015年EU消費者安全科学委員会 (SCCS) シクロメチコンD5に関する意見

"全体として、動物およびヒトの両方における研究で、単回曝露および定常状態における曝露後、吸入されたD5のわずか3~10%しか保持されないことが示された。ラットの経口曝露による純粋なD5の吸収率は約10%であった。ヒトの皮膚に塗布したD5は、ごく少量(約0.05%)しか血中に吸収されず、そのごくわずかのみが保持され、大部分(吸収された量の約90%)は初回通過時に排出された。"

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-21

わかっていないこと

- 長期的な影響：ラットのような短寿命の動物種を対象とした試験である。ヒトのような長寿命の動物種に関する情報はない。このような情報は、私たちの世代が年齢を重ねるに伴い出てくるであろう
- 体内蓄積と呼吸にかかわる問題

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-18

2015年EU消費者安全科学委員会 (SCCS) シクロメチコンD5に関する意見

"経皮曝露後、D5の大部分は皮膚から蒸発するが、全身に吸収される負荷線量の0.06%については、吸収される遊離D5の血中：空気分配係数が低いいため、D5は肺まで初回通過し、大部分が呼吸によって排出される。保持されたD5は、循環して他のさまざまな臓器に分配され、最終的に肝臓で代謝される移動性脂質プールと関連している可能性が非常に高い。吸入曝露後は、吸収される遊離D5の低血中：空気分配係数が低いいため、吸入されたD5の大部分は呼吸によって排出される。呼吸により排出されなかった部分は、局所的に代謝されるか、移動性脂質プールと結びついて最終的に肝臓に運ばれ、そこで代謝され、皮膚動態と酷似した挙動であることがわかる。"

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-22

どうすれば自分を守るか

- D5のみを使い、D4は使わない
- 短時間の曝露と換気または抽出
- 適切な換気を行う
- 個人用保護具：呼吸用保護具、手袋.....? ゴーグル?
- 排水口に流さない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-19

健康に対する影響

- D4：生殖能力や胎児に悪影響を与えるおそれ
- D5：生殖能または胎児に悪影響を与えるおそれが疑われる
- D4 (おそらくD5も) は弱いエストロゲン様作用がある
- ラットに発がん性の証拠が若干あるが、おそらくヒトにあてはまらない作用機序によるものだろう
- ほとんどの健康影響は、体内のシクロメチコンにあてはまる(摂取による)
- D5：皮膚経由の移行は極めて限定的
- D4:呼吸によって肺経由で空気から血液に移行できるようだ

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-23

環境への影響

- ・大気中では
 - ・半減期11日で分解する
 - ・マイクロシリカとメタン（メタンは温室効果ガスである）
- ・水中では
 - ・水（廃水）中のシクロメチコンD4は海洋生物毒性である可能性があり、生物濃縮する。D5は当初4の代用品であったが、魚類毒性もあり、生物濃縮性もあるようである。
 - ・下水処置場の排水、河川、ほとんどの動物の脂肪、人間の母乳にも測定可能な濃度がある

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-24

名称の問題

直鎖状VMS溶媒はしばしば「ジメチコン」と呼ばれる

- ・軽い揮発性溶媒から重いシリコングリースまで、幅広い物質を指すことがある
- ・しばしば「ジメチコン流体」と呼ばれ、「DMF」と略される - 非常に遺憾な文字の選択
- ・DM流体は粘度によって区別される
- ・ヘキサメチルジシロキサンは、産業文献では"DM-F 0.65"または"DMF 0.65"と記載されている
- ・粘度が上がるにつれて、蒸発速度が中程度の溶媒から蒸発しない油やグリースに移行する

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-28

環境への影響 II

- ・グリーンでない（環境に優しくない）"製品とみなされる
- ・セメント製造時の石灰製造において、安全かつ生産的に燃焼させることができる - その結果、マイクロシリカはセメント特性を改善する

生態毒性

- ・排水溝に流さないこと

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-25

直鎖VMS溶媒 (ジメチコン)

ヘキサメチルジシロキサン
(ケイ素原子2個、酸素原子1個)
沸点 100°C

オクタメチルトリシロキサン
(ケイ素原子3個、酸素原子2個)
沸点 152°C

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-29

シリコン系溶媒

化学

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-26

分岐VMS溶媒

メチルトリス(トリメチルシロキシ)シラン
トリシロキサン
(ケイ素原子4個、酸素原子3個)
沸点 152°C

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-30

シリコン系溶媒

- ・しばしばVMS溶媒と呼ばれる - 揮発性メチルシロキサン
 - ・環状、直鎖状、分岐状
 - ・溶媒、不揮発性液体、ゲル、シリコンゴムを含む種類の一部
- ・以下の用途でも用いる溶媒：

・制汗剤	・ヘアコンディショナー
・顔用化粧品	・スキンケア製品
・日焼け止め製品	・人工雨（雲への種まき）

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-27

環状VMS溶媒

シクロメチコンD4
オクタメチルシクロテトラシロキサン
(ケイ素原子4個、酸素原子4個)
沸点 172°C

シクロメチコンD5
デカメチルシクロペンタシロキサン
(ケイ素原子5個、酸素原子5個)
沸点 210°C

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-31

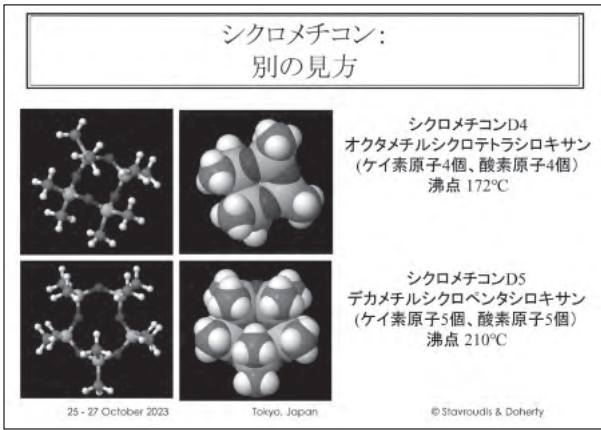


図 6-32

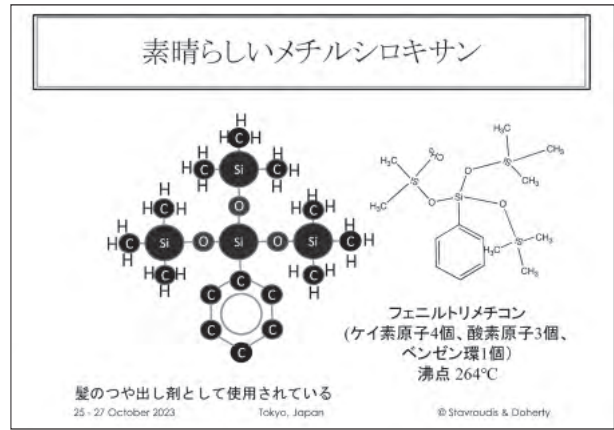


図 6-36

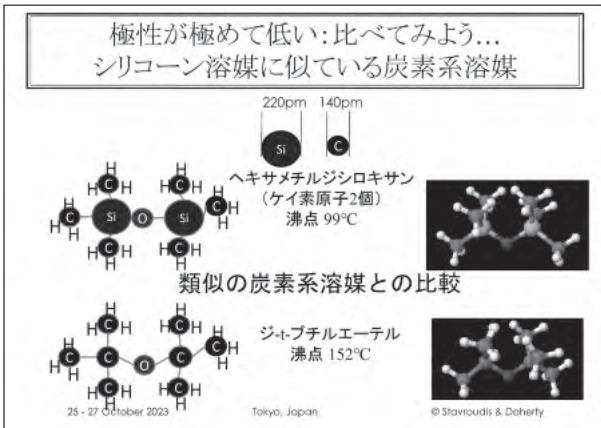


図 6-33

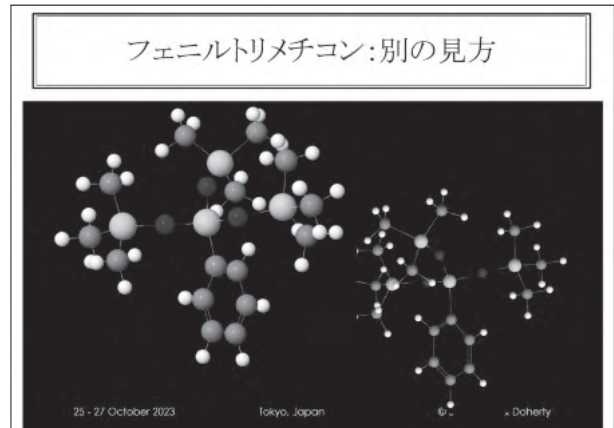


図 6-37

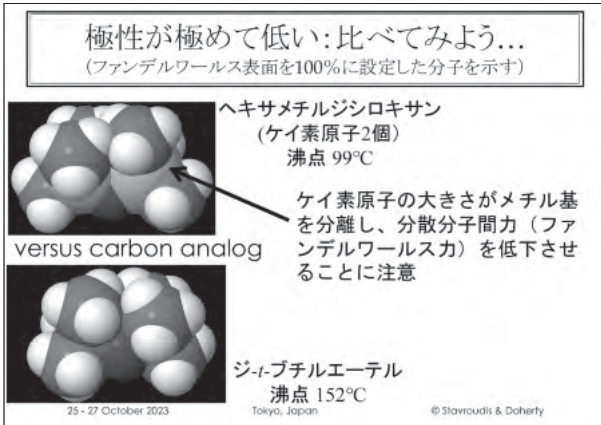


図 6-34

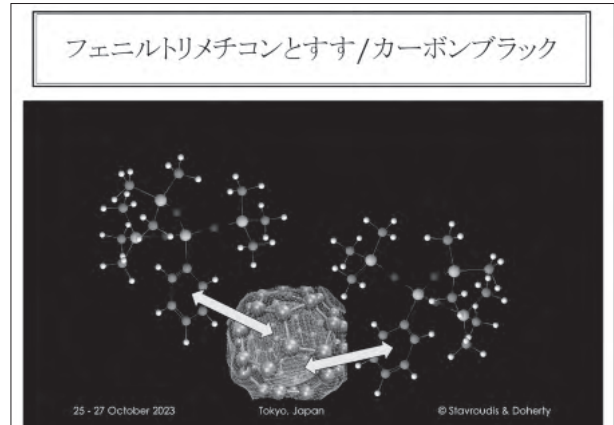


図 6-38

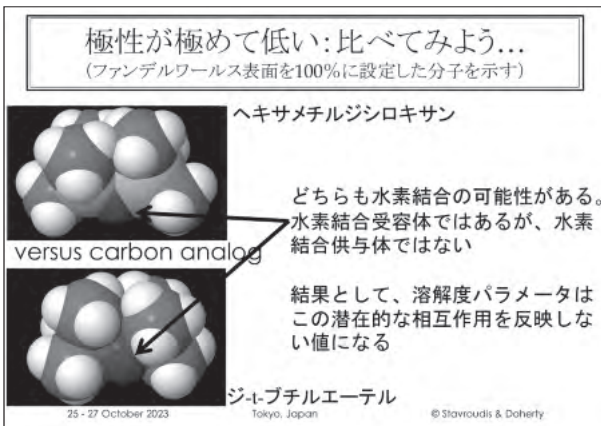


図 6-35

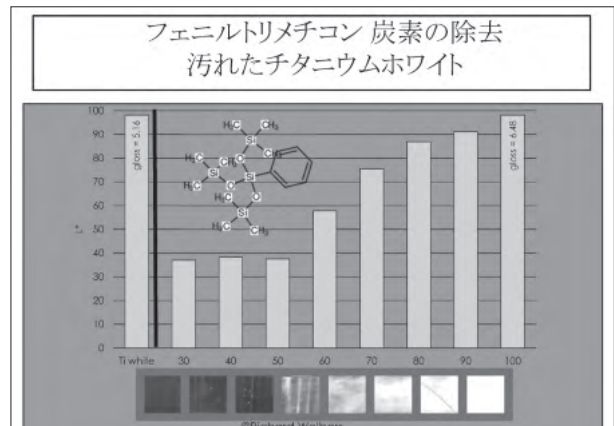


図 6-39

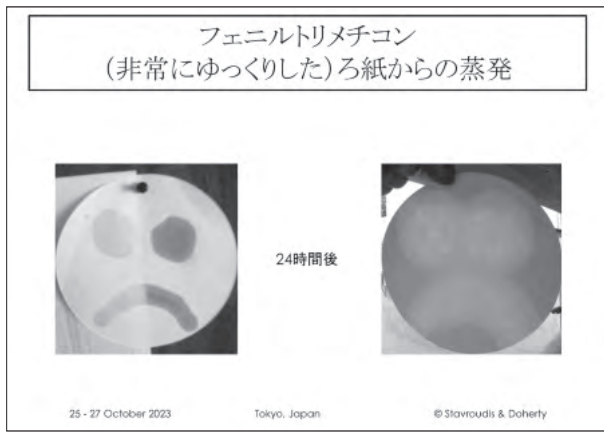


図 6-40

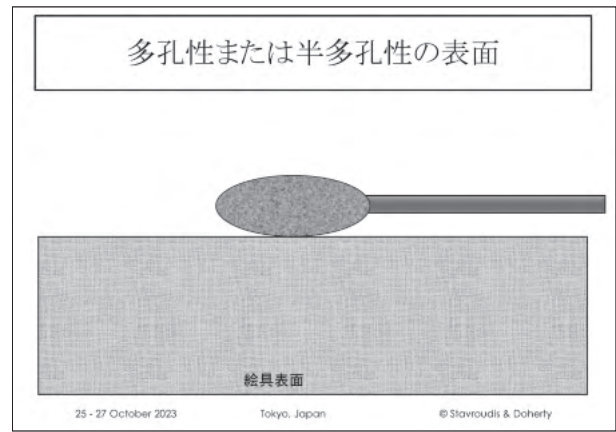


図 6-44

物理的特性

物質名	沸点	密度	分子量	モル体積	Hild. σ
ヘキサメチルジシロキサン	99°C	0.7638	162.38	212.4	12.5*
オクタメチルトリシロキサン	152°C	0.82	236.54	288.5	12.1*
シクロメチコンD4	172°C	0.954	296.62	310.9	12.2*
シクロメチコンD5	210°C	0.9593	370.78	386.5	11.9*
トリシロキサン	152°C	0.8536	310.69	364	11.7*
フェニルトリメチコン	264°C	0.924	372.75	398.4	12.5*
n-ヘプタン	98.5°C	0.6837	100.20	147.4	15.3
イソオクタン	99°C	0.6877	114.23	166.1	14.1
オクタン	126°C	0.6986	114.23	163.5	15.5

* Hildebrand-Scott近似
25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-41

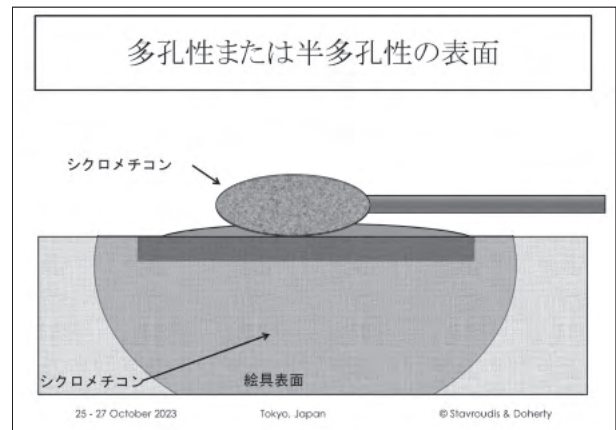


図 6-45



図 6-42

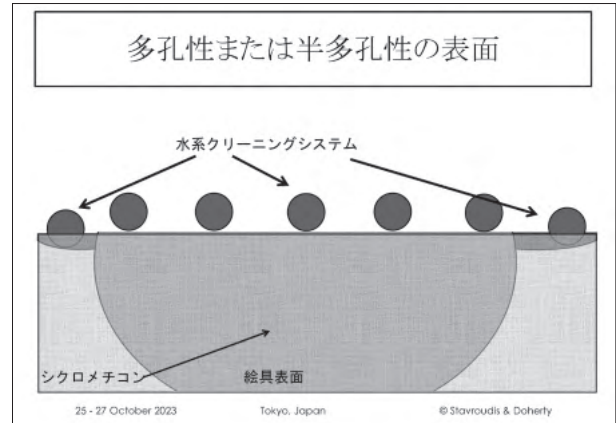


図 6-46

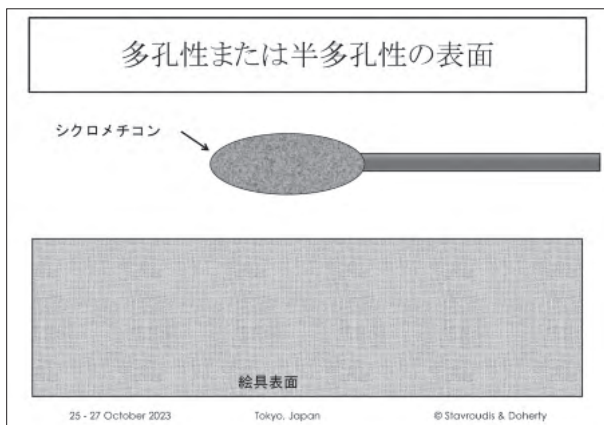


図 6-43

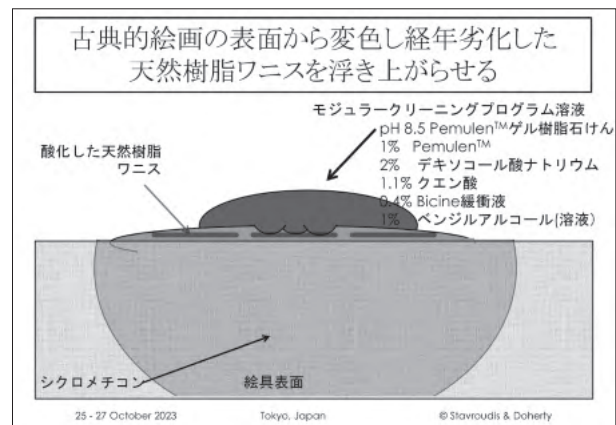


図 6-47

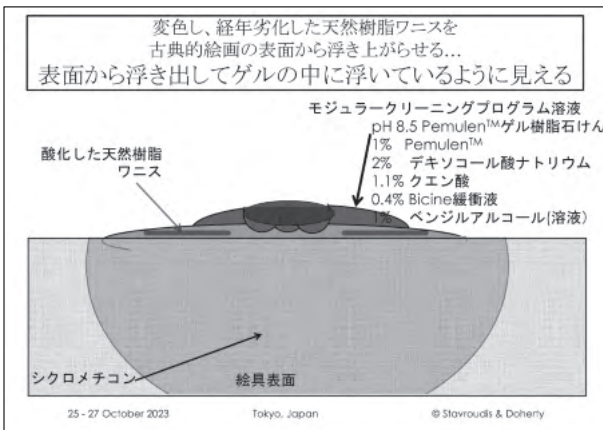


図 6-48

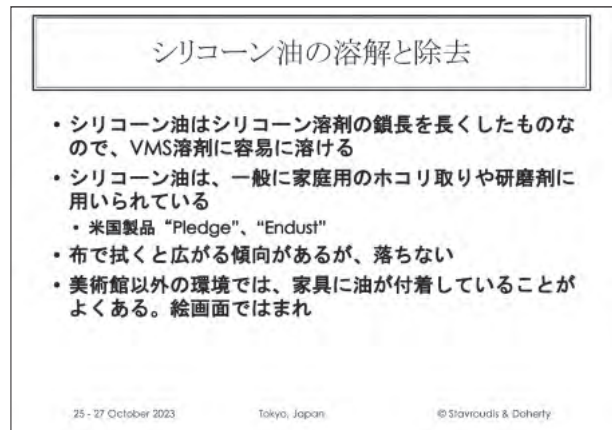


図 6-52

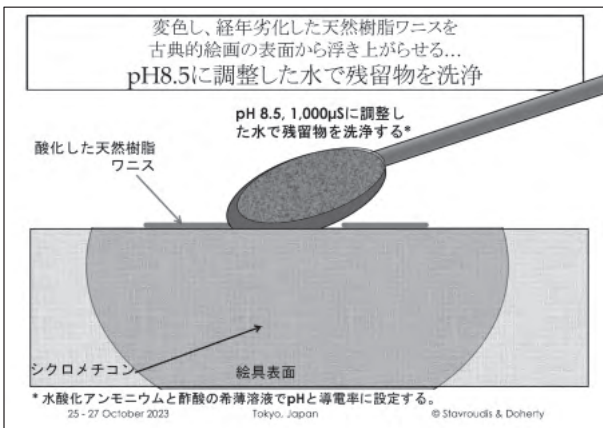


図 6-49

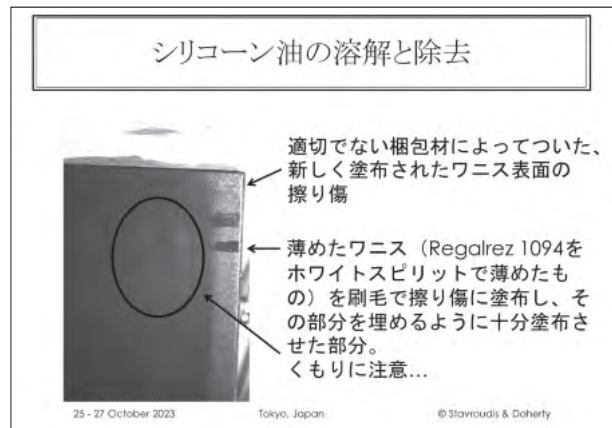


図 6-53

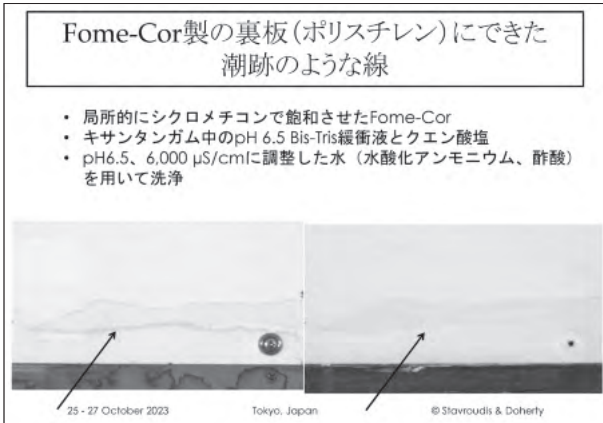


図 6-50

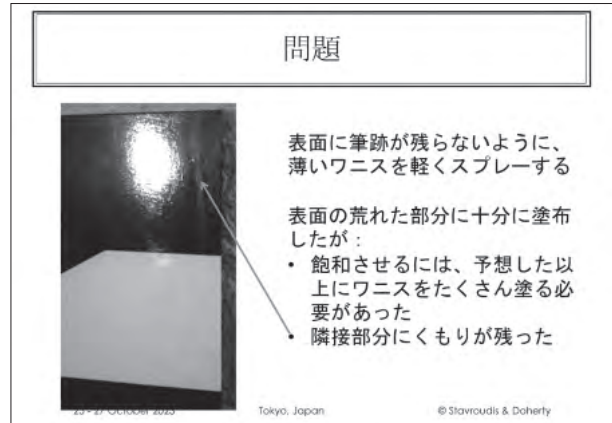


図 6-54



図 6-51

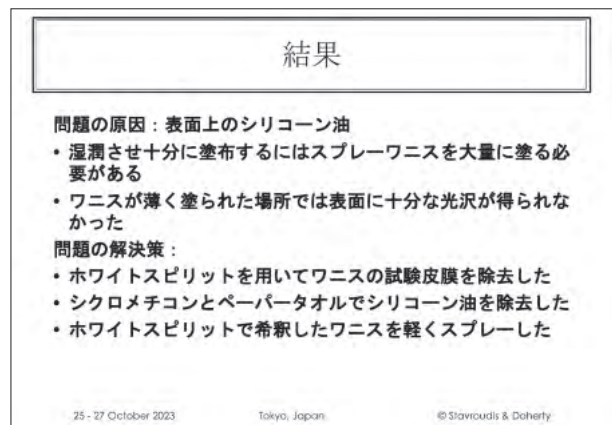


図 6-55

シリコンゴムの膨張

- シリコンゴム（高分子量ジメチコンポリマー）の膨張は知られている
- テープやステッカーに使用されるシリコン接着剤を膨潤させ、弱める（新しい場合）
- 接着剤として用いられたシリコンコーキングの除去の補助になることがある
- 分子が小さい方が、高分子量のシリコンゴムの膨潤効果が高い

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-56

コーティング（絵画表面の保護層）を“薄くする” - 部分的溶解と段階的に制御された除去

イソプロパノールとシクロメチコンの混合物は、表面の保護層を薄くするのに使える

ホワイトスピリッツにアルコールを混ぜたものを使うのと似ているが、シリコンの“脂っぽさ”が、触覚的によりよい効果が得られるので、コントロールがしやすくなる

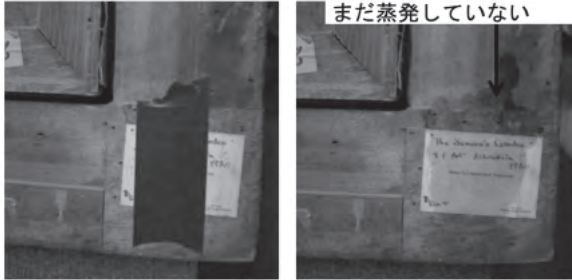
- 私は絵画の天然樹脂の保護層を薄くする試行を始めたところ
- 家具の修復家は、ワックス、シリコン油、樹脂からなる複雑な残留物の層を薄くして、保護層によって見えにくくなっている繊細な絵具をよく見えるようにした

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-60

最近貼付されたテープをシクロメチコンを用いて脆弱な表面から剥がす

注：シクロメチコンはまだ蒸発していない



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-57

使用上のヒント

開発の最先端で学んだこと

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-61

溶媒として-混合物において

興味深い潜在的用途

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-58

界面活性剤を拭き取る際の除去性

- シクロメチコンは表面から綿棒に移らない
- 残留物洗浄用溶液は、残留界面活性剤を周囲にまき散らしがち
- 化粧用スポンジで、残留物洗浄溶液と界面活性剤を表面から拭き取る

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-62

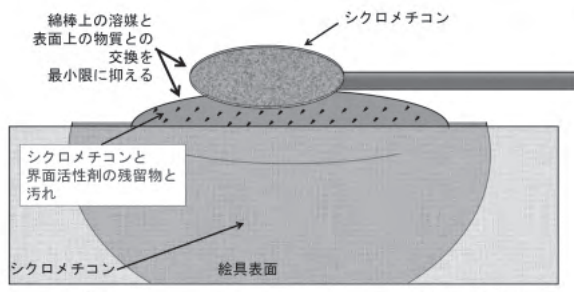
他の溶媒への溶解性

- アセトンとエタノールはシクロメチコンに溶解しない（直鎖状VMS溶媒には溶解する）
- イソプロパノール（2-プロパノール）は、シリコン溶媒にどんな割合でも溶解する
 - イソプロパノールの非極性末端は、アセトンやエタノールに比べて大きい
- シリコンの水素結合受容体に対する水素結合供与体？

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-59

残留物の洗浄の問題



25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 6-63

【講義】 6. 保存修復におけるシリコン系溶媒

【講義】 7. アクリル絵画表面のクリーニング

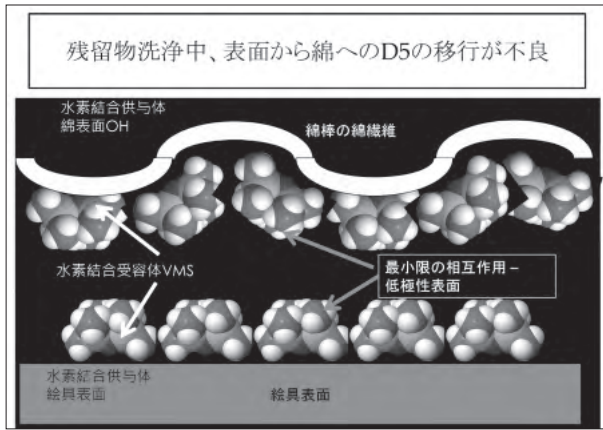


図 6-64

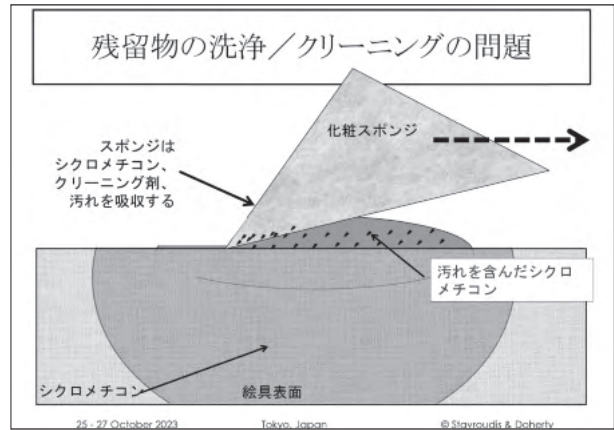


図 6-65

7. アクリル絵画表面のクリーニング

7-1. アクリル絵具とは

アクリル絵具は、今日最も使用されている絵具である。

ゲティ保存研究所で行われた研究で表面の汚れの付着を調べた結果、美術館や博物館の環境が最良であったとしても、汚れの付着は十分に起こりうることを示された。50年も経てば、表面には十分に汚れが堆積し、クリーニングを行うとその違いが分かるようになる。アクリル絵具が発明されてから 70 年が経過し、最も古い作品のクリーニング実施を考え始めなければならない段階にある。

(図 7-01, 02)

アクリル絵具の製造法

アクリル絵具は媒剤に合成樹脂を使用している。媒剤はミセル内部の重合により合成される。図に示すように、モノマー含有ミセルが水の連続相に分散しており、開始剤を加えると、ミセル内部に入り、重合を開始する。最終的に、ミセル内に高分子量のポリマーができる。アクリル絵具は、このアクリルポリマーを水中に分散させたエマルジョンに、顔料を混ぜて作る。(図 7-03)

図 7-04 表にポリマーエマルジョンの調製方法を示した。基本的には 60% が水、アクリル樹脂モノマーとその他が 40% である。

アクリル絵具は複雑で、その製造工程は分散工程 (grind) と溶解工程 (let-down) に分けられる。

まず分散工程では、顔料をその他の成分と混合し滑らかにして機械を通してすりつぶす。その他の成分とは、顔料と水をなじませるための界面活性剤、泡立ちを抑えるため

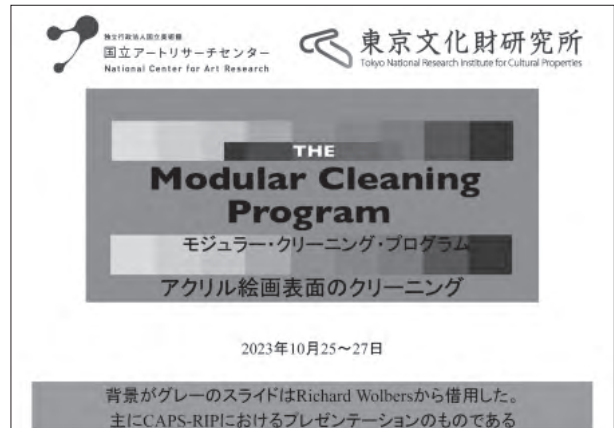


図 7-01

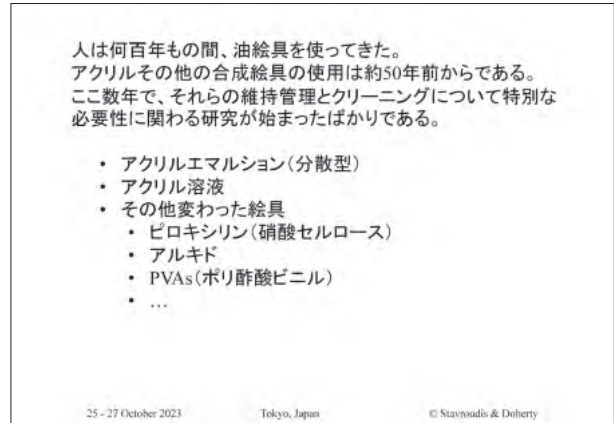


図 7-02

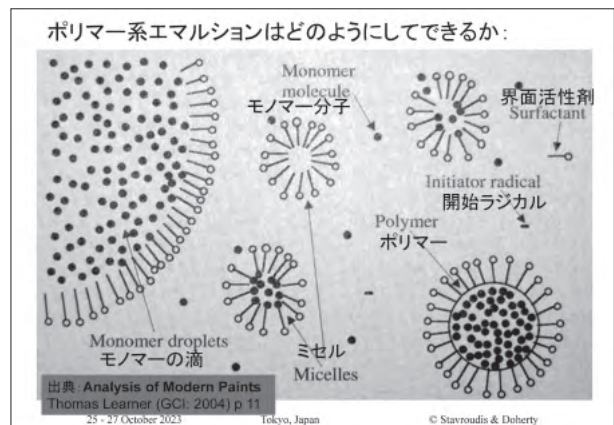


図 7-03

代表的(?)なポリマーエマルジョン 2003年

エマルジョン	
蒸留水	59.96% (重量%)
モノマー	39.78%
Eastman™ AAEM	6%
ブチルアクリレート	13%
メチルメタクリレート	21%
その他の物質	0.26%
炭酸ナトリウム	
過硫酸アンモニウム	
Rhodapex® CO-436	0.16%
(硫酸化/ニルフェノールエトキシレートのアンモニウム塩)	
物理的特性	
非揮発性物質40%	pH 6~7
分子量	T _g 37°C (DSC)
M _w 400,000	
M _n 100,000	
粒子径 100nm	

Eastmanアセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)を用いた水性アクリルエマルジョン処方
Eastman Chemical Company Publication N-344B July 2003

図 7-04

の消泡剤、原材料費を抑えるための体質顔料（増量剤）、pHを調節するためのアンモニアなどである。分散工程を経た顔料は、次に媒剤と練り合わせられる（溶解工程）。凝集剤や増粘剤なども添加しクリームのような形状にすることで絵具が完成する。（図 7-04, 05）

1966年以降のアクリル絵具の原材料を図に示す。分散工程の物質のうち、一番下の2つ（TiO₂とCaCO₃）がそれぞれ顔料と増量剤で、他はアクリル絵具をより使いやすくするための材料である。溶解工程では、ポリマーエマルジョンとクリーム状にするための増粘剤が加えられている。（図 7-06）

7-2. アクリルエマルジョンの乾き方

図は、高分子エマルジョンを小さな四角形の中に表している。この小さいスペースの中に 1.2×10^{15} のミセルがあり、その表面積は 37m^2 となる。ミセル表面は界面活性剤の層により被覆されている。（図 7-07）

乾燥すると水が蒸発し、水中に分散していたポリマー粒子は密に詰まった状態となり、それらの空隙に水が充填された状態となる。（図 7-08）

アクリル絵具とは

アクリルポリマーエマルジョン+その他多くの物質

- 分散工程(grind): 顔料、体質顔料、湿潤剤、その他多くの物質(アクリルエマルジョンと混合した時に固まらないように、湿潤状態である必要がある)
- 溶解工程(let-down): アクリルポリマーエマルジョン、凝集剤、増粘剤、その他の物質

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-05

代表的なアクリル画家の絵具 1966年

分散工程(grind)		
水	-----	
Orotan™ 731 (Tamol 731)	Na -MA DIB copoly	分散剤
Triton™ CF-10	非イオン界面活性剤	湿潤剤
Cellosize™ QP 4400	HEC	増粘剤
プロピレングリコール	溶媒	凍結/解凍
NH ₄ OH	塩基	pH
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
TiO ₂ (Tioxide RCR-2)	顔料	顔料
Millicarb	CaCO ₃	増量剤
溶解工程(let-down)		
Primal (Rhoplex) AC-34 EA-MMAアクリラテックス	-----	固着剤
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
Texanol	溶媒	凝集剤
Water	-----	
Primal™ ASE-60	Na - PAA	増粘剤

Rohm and Haas Resin Review 1966 pH 9.3 PVC 30%

図 7-06

アクリルエマルジョンの乾き方

ポリマーエマルジョン: 固形分40%
2.5 mm x 25 mm x 25 mm試料(約1.5 mL)
ミセル数 1.2×10^{15} 個
ミセルの表面積: 37m^2 (!)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-07

アクリルエマルジョンの乾き方 II

水が蒸発すると、ポリマー粒子は密に詰まった状態になり、水は空隙に充填された状態になる。これは粒子間の毛細管力によって保持される

約1 mm

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-08

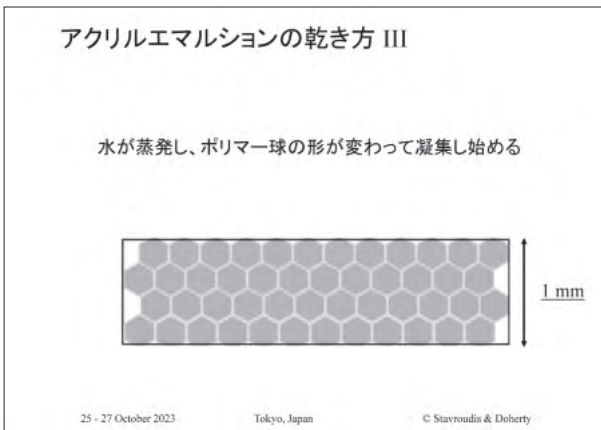


図 7-09

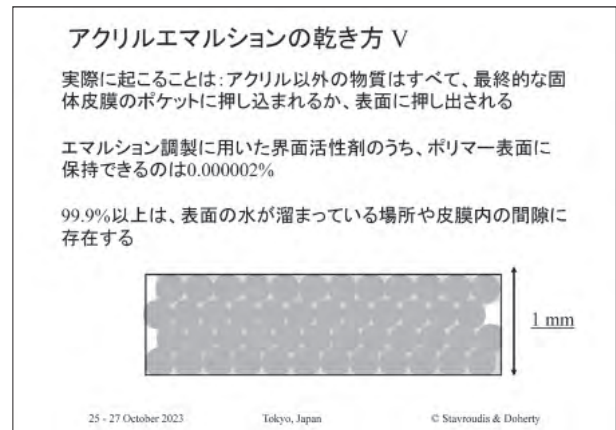


図 7-11



図 7-10

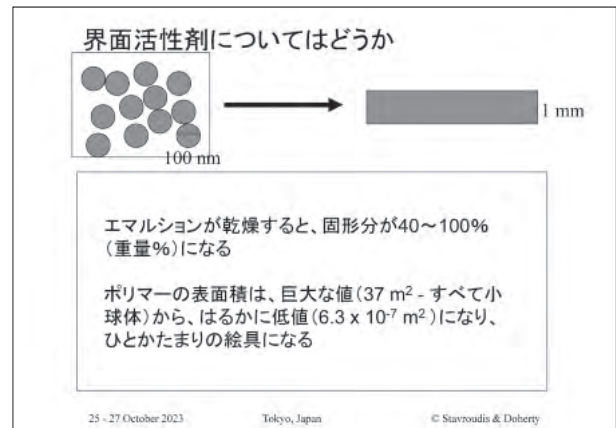


図 7-12

さらに乾燥が進むとポリマー粒子は互いに直接接触し、小さな六角形に変わる。原子間力顕微鏡で絵具の塗膜を観察すると、実際に図のような六角形が見えるようだ。

(図 7-09)

粒子が融合して構造的に安定した六角形構造となり、均一な固い塗膜 (フィルム) を形成する。これはポリマーを一体化させる凝集剤によって起こる。(図 7-10)

実際には、球体同士はくっつくが、球の間に小さな隙間がありその中に界面活性剤が押し込まれる。(図 7-11)

7-3. 界面活性剤について

ポリマーエマルジョンが乾燥してポリマーフィルムになると、37m²の表面積が、6.3 × 10⁻⁷ m²になり、表面積がとても小さくなる。よって界面活性剤がどこか別の場所へ移動しているはずだ。(図 7-12)

界面活性剤は球体と球体の隙間及び表面に残っている。(図 7-13)

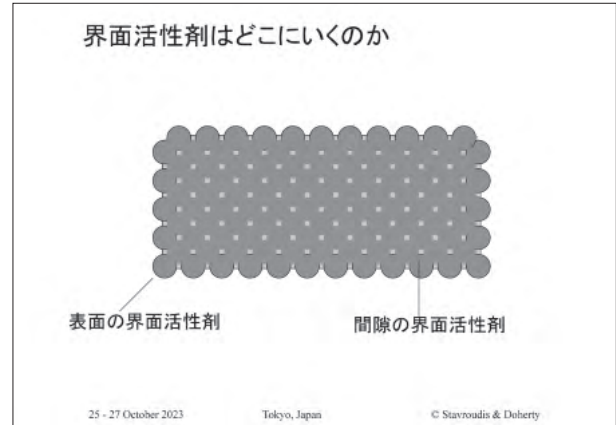


図 7-13

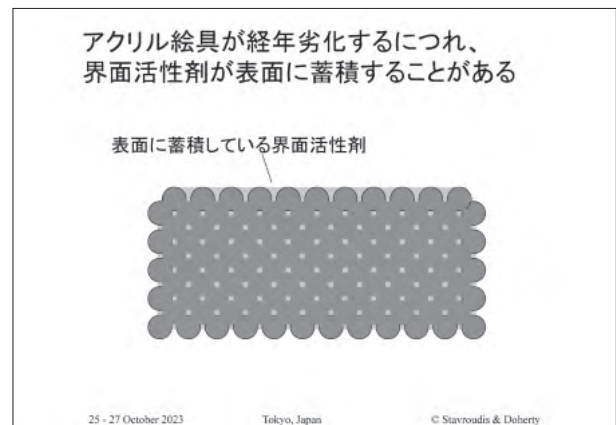


図 7-14



図 7-15

経年劣化するにつれ、界面活性剤は表面に移動して蓄積してゆく。(図 7-14)

図は、エマルジョン絵具が販売され始めた頃の広告（恐らく 1965 年）である。(図 7-15)

7-4. アクリル画表面のクリーニング

アクリル絵画は制作当初から、将来クリーニングが必要になるような要因を持っている。作家によって表面に塗られたアクリルメディウムが劣化するケースがあるし、制作時や保管時に表面に汚れが蓄積することもある。外的要因による汚れや付着物、手垢などは通常、クリーニングする必要があるが、一方で、表面に浸出した界面活性剤に対しては、除去すべきか、そのまま残しておくべきかという問いがある。(図 7-16)

アクリル絵画の表面から界面活性剤を除去すべきかという問いに関して、除去に賛成の場合、その理由は、界面活性剤によって表面が柔らかくなり、汚れが巻き込まれやすくなるからである。表面に界面活性剤が滲出することは、もちろん、作家の意図したことではない。

一方で界面活性剤を除去しない理由としては、その作品のオリジナルであるということだ。

界面活性剤は、可塑剤として作品の絵具の面をより柔軟にする。界面活性剤は絵具の一部で、表面の界面活性剤を取り除いてしまうと、またその下から界面活性剤が滲出してくる。(図 7-17)

アクリル画表面のクリーニング なぜクリーニングするのか

アクリル固有の問題:

- 表面から移行した界面活性剤の除去
- アーティストが塗布したが“剥がれてしまった”コーティングの除去

さまざまな外因:

- 蓄積した表面の汚れの除去
- 指の跡の除去
- 付着物の除去

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-16

界面活性剤に対する疑問

表面の界面活性剤は果たして取り除くべきか

賛成:

- (界面活性剤は)表面をべたつせる
- アクリルのT_gを下げ、表面をより脆く軟化させる
- Mark Goldenが新しい絵画に対して推奨した(絵画と一緒にシャワーを浴びる)

反対:

- その絵画のオリジナル物質である
- 絵具皮膜の可塑剤である
- 多くの場合、界面活性剤を水で除去すると、絵具皮膜内に残っていたさらに多くの界面活性剤が表面に出てくる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-17

アクリル絵具の表面に何が使用できるか？

水

- 界面活性剤を除去する
- 飽和状態への不可逆変化を引き起こすことがある
- 汚れをうまく除去する

低極性溶媒(ミネラルスピリット、シリコン系溶媒など)

- アクリル皮膜への影響は最少であることが証明済み
- 汚れの除去作用はまったくない

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-18

アクリル絵具表面の水性クリーニング

Richardの研究:

さまざまなpHと導電率で、アクリル絵具試料の膨潤と抽出成分について検討している

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-19

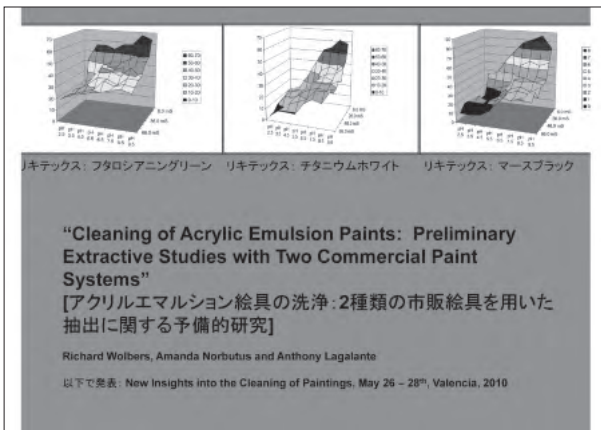


図 7-20

ではどのようにアクリル絵画をクリーニングしたらよいだろうか。

水を使えば、汚れをきれいに取り除くことができるが、絵画表面に不可逆な変化を引き起こすかもしれない。わずかだが、水が絵具の色を変化させてしまうかもしれない。(図 7-18)

Richard Wolbers は、pH と導電率を変えることによってアクリル絵具がどれくらい膨張するかを研究した。(図 7-19, 20)

図にチタニウムホワイトの膨張率を示す。

pH が低く導電率が高いときは、その膨張率が 10% 以下で、pH が高く導電率が低いときは、50 ~ 60% の膨張率を示している。この結果から分かるように、pH を低く導電率を高くしてアクリル絵具の表面をクリーニングするのが安全だということがわかる。(図 7-21)

ただし、絵具の種類によっては、pH が低くて導電率が高い状態においても 20 ~ 30% 膨張した。(図 7-22)

通常アクリル絵具を洗浄する際は 66 と覚えておくとい。導電率が 6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pH が 6。

MCP でアクリル用に作った水溶液は pH 5.0、5.5、6.0、6.5 の 4 つである。これらはおおよそ近い pH である。(図 7-23)

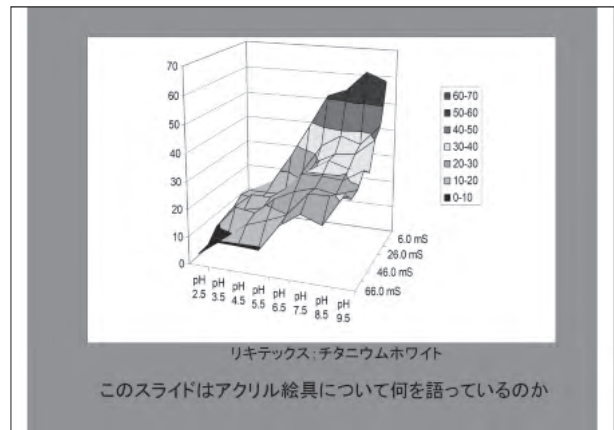


図 7-21

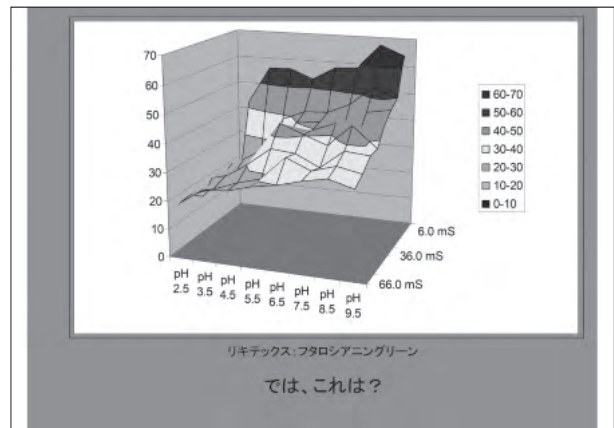


図 7-22

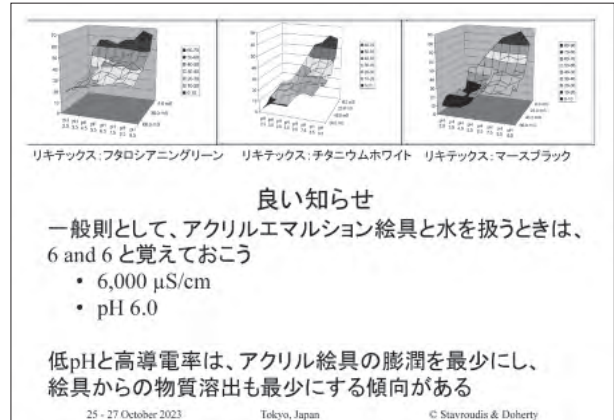


図 7-23

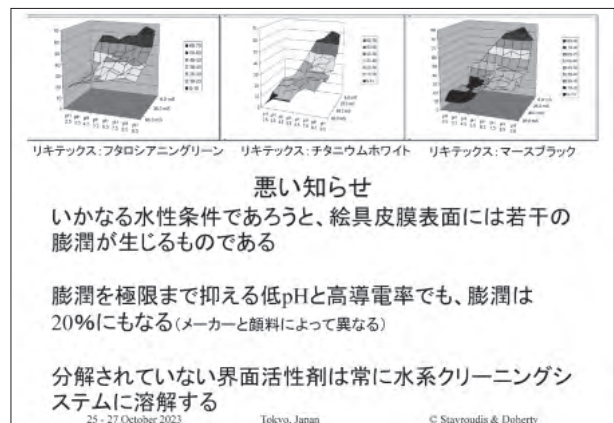


図 7-24

アクリルエマルジョン塗料の成分リストを調べると、非イオン性物質がいくつかある

- ・ 非イオン性界面活性剤
- ・ 増粘剤としてのセルロースエーテル

これらの物質の水溶性を最小に抑えられれば、アクリル絵具の膨潤を事実上抑止できる

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-25

- ・曇点は通常、1%界面活性剤水溶液を用いて測定される
- ・配合中に他の成分があると、溶液の曇点が上昇・降下する。塩類は曇点を降下させる

図 7-29

代表的なアクリル画家の絵具 1966年

分散工程 (grind)

水	-----	
Orotan™ 731 (Tamol 731)	Na -MA DIB copoly	分散剤
Triton™ CF-10	非イオン界面活性剤	湿潤剤
Cellosize™ QP 4400	HEC	増粘剤
Propylene Glycol	溶媒	凍結/解凍
NH ₄ OH	塩基	pH
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
TiO ₂ (Tioxide RCR-2)	顔料	顔料
Millicarb	CaCO ₃	増量剤

溶解工程 (let-down)

Primal (Rhoplex) AC-34	EA-MMAアクリルラテックス	固着剤
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
Texanol	溶媒	凝集剤
水	-----	
Primal™ ASE-60	Na - PAA	増粘剤

Rohm and Haas Resin Review 1966 pH 9.3 PVC 30%

図 7-26

T_{cp} 各種界面活性剤

T _{cp} 各種界面活性剤	
Triton™ CF-10	28°C
Triton™ X-405	>100 °C (推定116°C)
Triton™ X-305	>100 °C
Triton™ X-100	65°C
Triton™ X-114	22°C

図 7-30

曇点 (T_{cp}) 非イオン性界面活性剤

定義:

非イオン性界面活性剤の曇点とは、混合物が相分離を始め、2相が現れ白濁する温度である。この挙動はポリオキシエチレン (POE) 鎖を含む非イオン性界面活性剤の特徴である。POE鎖は水中では温度が上がると溶解度が下がるため、温度が上がると、ある時点で“曇る”。

図 7-27

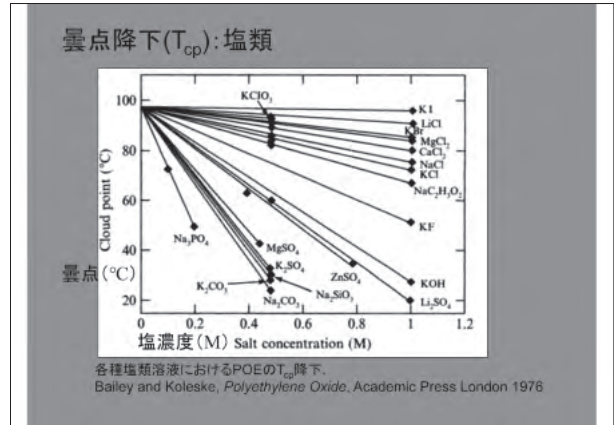


図 7-31

非イオン性: 曇点 (T_{cp})

低温:
極性が高い

A

高温:
極性が低い
同様に
Oに対する
H結合が弱い

B

図 7-28

Hofmeister系列:
アニオン、カチオンの水合度

強く水化したアニオン strongly hydrated anions	弱く水化したアニオン weakly hydrated anions
acetate ¹⁻ > sulfate ²⁻ > phosphate ³⁻ > F ⁻ > Cl ⁻ > Br ⁻ > I ⁻ > NO ₃ ⁻ > ClO ₄ ⁻	アミン酸 ²⁻ > 硫酸 ²⁻ > リン酸 ³⁻
weakly hydrated cations	strongly hydrated cations
弱く水化したカチオン	強く水化したカチオン
N(CH ₃) ₄ ⁺ > NH ₄ ⁺ > Cs ⁺ > Rb ⁺ > K ⁺ > Na ⁺ > H ⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Al ³⁺	
T _{cp} の降下が最大	T _{cp} に対する影響は最小

図 7-32

Triton™ CF-10

クエン酸³⁻ CO₃²⁻ SO₄²⁻ Cl⁻ H⁺ NH₄⁺ Na⁺

T_{cp}への影響↓↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓

pH 7

図 7-33

代表的なアクリル画家の絵具 1966年

分散工程 (grind)

水	----	----
Orotan™ 731 (Tamol 731)	Na -MA DIB copoly	分散剤
Triton™ CF-10	非イオン界面活性剤	湿潤剤
Cellosize™ QP 4400	HEC	増粘剤
Propylene Glycol	溶媒	凍結解凍
NH ₄ OH	塩基	pH
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
TiO ₂ (Tioxide RCR-2)	顔料	顔料
Millicarb	CaCO ₃	増量剤

溶解工程 (let-down)

Primal (Rhoplex) AC-34 EA-MMA	アクリラテックス	固着剤
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
Texanol	溶媒	凝集剤
水	----	----
Primal™ ASE-60	Na - PAA	増粘剤

Rohm and Haas Resin Review 1966 pH 9.3 PVC 30%

図 7-37

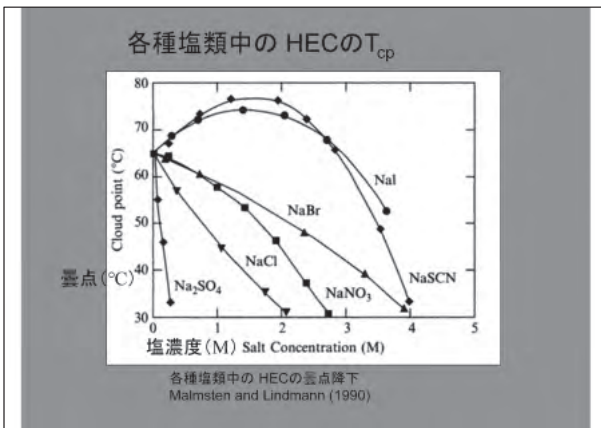


図 7-34

- アクリルエマルジョン絵具の成分リストを調べると、さまざまなイオン性成分があるとわかる
 - ポリアクリル酸ナトリウム塩 (Na-PAA) 中のナトリウム
 - 増量剤および体質顔料
 - 一部の顔料
 - 固着剤の酸化も
- 等張性、あるいはもっと可能性がありそうな高張性であれば、絵具皮膜への水の浸入を最小に抑えられる
 - 高イオン強度
 - 高浸透性

図 7-38

代表的なアクリル画家の絵具 1966年

分散工程 (grind)

水	----	----
Orotan™ 731 (Tamol 731)	Na -MA DIB copoly	分散剤
Triton™ CF-10	非イオン界面活性剤	湿潤剤
Cellosize™ QP 4400	HEC	増粘剤
Propylene Glycol	溶媒	凍結解凍
NH ₄ OH	塩基	pH
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
TiO ₂ (Tioxide RCR-2)	顔料	顔料
Millicarb	CaCO ₃	増量剤

溶解工程 (let-down)

Primal (Rhoplex) AC-34 EA-MMA	アクリラテックス	固着剤
Nopco NDW	スルホン化ひまし油	脱泡剤
Texanol	溶媒	凝集剤
水	----	----
Primal™ ASE-60	Na - PAA	増粘剤

Rohm and Haas Resin Review 1966

図 7-35

別のアプローチ:

低極性溶媒がアクリルエマルジョン絵具表面で「安全」であることはわかっている。では... エマルジョンはどうか?

低極性溶剤はアクリルエマルジョンにほとんど影響を与えないことは証明済みである(アクリル表面のクリーニングの役にもあまり立たない)

低極性溶媒

- 脂肪族炭化水素
- 揮発性メチルシロキサン (VMS)

図 7-39

- アクリルエマルジョン絵具の成分リストを調べると、ポリアクリル酸ナトリウム塩 (Na-PAA) があることがわかる
 - Carbopol® または Pemulen™
- 溶液pHを低く保つことによって、この Carbopol® 様物質の水溶性を最小に抑えることができる
 - 低pH - 溶けにくく膨潤しない
 - 高pH - 膨張し、軟らかいゲルを形成している

図 7-36

- ### アクリルエマルジョン絵具表面のクリーニング
- 第一選択 - pH調整水 - 安全なら
- pHコントロール、5.0 - 6.5を使用
 - 導電率をコントロール、6,000 μS/cm
 - 揮発性成分 - 残留物の問題なし
- 第二選択 - 絵具の膨潤を最小限に抑えるよう調整したもっと複雑な水系を用いる - 安全な場合
- pH制御、5.0 - 6.5を使用
 - 導電率を制御、6,000 μS/cm
 - 効果を高めるために、キレート剤、界面活性剤など
 - 洗浄システムのHLBを制御する

図 7-40

アクリルエマルジョン絵具表面のクリーニングII
 第三選択 - シリコーンベースのポリマーエマルジョン系 - KSG-350Z または Velvesil Plus™を用いたW/O型エマルジョンを使う

- pH、導電率、分散相の量をコントロールする
- キレート剤や他の改良剤の含有

第四選択 - マイクロエマルジョン系を用いる
 シリコーンまたはミネラルスピリットを用いた系

- pH、導電率、界面活性剤、分散相濃度をコントロールする
- キレート剤や他の改良剤の含有
- これらの物質についてはあまり経験がない - 非常に穏やかになる傾向がある
- 界面活性剤残留物問題(大問題)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-41

Richard Wolber によるフェニルトリメチコン溶媒を使ったクリーニング処置例：

フェニルトリメチコン溶媒を用いたクリーニング処置では大変奇妙な効果が得られた。この溶媒はアクリル絵具を一時的に固くする性質がある。

表面を一時的に固くすることで、汚れの除去を多少効果的に行うことができる。しかしこれは一時的なものであって、シクロメチコンを使用して表面を拭うと元に戻る（柔らかくなる）。(図 7-43)

アクリルエマルジョン絵具表面のクリーニング III

第五選択 - Pemulen™系エマルジョン - 間違いなく膨潤する 表面、汚れを取り込む (pH 6.0以上)

- Pemulen™は、絵具にすでに使われている物質に似ている
- 粘性によって膨張が緩和される
- 必要に応じて溶媒をゲルに乳化させる
- より穏やかな系が機能しない時に、実際に機能する

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-42

Richardのクリーニング手順(2016)

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-43

Richardのクリーニング手順

エマルジョン:
 10% KSG-350z
 60% フェニルトリメチコン
 30% 水、pH 7.0 クエン酸塩/ホウ酸塩/リン酸塩、導電率 14 mS/cm

Lucas Samaras 2000 View from Prison Acrylic on Canvas

手順:
 最初に綿棒でD4溶剤を塗布する; エマルジョンを塗る(筆);
 綿棒で水分を拭き取る; 処置した部位をD2で洗浄する

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-44

Richard Wolbersより

- 事前に湿潤させる: シクロメチコンD5中にフェニルトリメチコン 5%~10%
- クリーニング: KSG-350Z + シクロメチコンD5で所望の濃度に調整
 - フェニルトリメチコン10%および
 - 水10% を使用
- 残留物の洗浄: シクロメチコンD5またはヘキサメチルジシロキサン

25 - 27 October 2023 Tokyo, Japan © Stavroudis & Doherty

図 7-45

【 実 践 】

1. 試薬の取扱いについて

講義やワークショップでは言及がなかったが、ここでは基本的な試薬の取扱いについて簡潔に述べる。詳細については文末の参考文献などを参照されたい。

試薬について

試薬の中には、人体や環境に対する有害性や、発火や爆発の危険性を有するものが存在するため、取り扱い時だけでなく保管方法や廃棄方法にも注意が必要となる。所持している試薬がどの程度有害で危険なのかを知るにはSDS（Safety Data Sheet：安全データシート）から判断することができる。SDSは製造者によって作成されており、購入時に同封されているか、あるいはインターネット経由で入手可能である。試薬の危険性・有害性のほか、目に入った時などの応急手当の方法が記載されているため一読してほしい。

取り扱い時

局所排気装置（写真1）の設置など排気環境の整った場所での作業が原則である。有害性の低い溶液（特に有機溶媒）でも、曝露する時間が長くなるほど健康被害を与える可能性があるため、十分に気を付ける必要がある。また、防護眼鏡、手袋（写真2）を必要に応じて着用する。特に塩基性溶液を使用する場合、目に入ると失明のリスクがあるため、裸眼で使用してはならない。

保管場所

直射日光の当たらない、冷暗所での保管を基本とし、揮発性の高い酸（塩酸、酢酸など）や昇華性を有する試薬（シクロドデカン等）についてはユニパックなどに封入して保管庫に拡散するのを防ぐとよい（写真3）。試薬を収納する棚には試薬瓶ホルダやガードテープ等を用いて、地震時の揺れに備えておくのが望ましい（写真4）。毒物・劇物に該当する場合は鍵付きの試薬庫に保管し使用者、使用日、使用量を記録する（写真5）。また、多くの有機溶媒は引火性を有し、所持量が多いと消防法に触れるので、なるべく最小限にとどめる。

保管期間

開封後は酸化や吸湿により品質が低下するため、なるべく早く使いきる。

保存容器

試薬名を明記し、入れる量は容器の八分目までにする。酸や多くの有機溶媒の場合、ガラス瓶あるいは耐薬品性の高いポリプロピレン（PP）容器などに入れて保管することが可能であるが、溶媒によっては、PP容器を侵すため容器の選択時には注意が必要である。塩基性溶液はガラスを侵すため、PPなどのプラスチック容器でしか保管ができない。ペットボトルや食品容器での保管は、誤飲の恐れがあるので絶対に避ける。

廃棄方法

酸や塩基、有機溶媒はそのまま下水に流してはいけない。また、有機溶媒は種類ごと（可燃性、難燃性、酸・重金属入など）に分類し、ポリタンクに貯めて定期的に廃棄業者に廃棄を委託する（写真6）（ただし少量の酸・塩基の場合、種類によっては中和あるいは大量の水に希釈して排水してもよい場合あり）。廃棄方法について不明な点がある場合は、市町村の役所か東京文化財研究所 保存科学研究センター 修復材料研究室（zairyo_tobunken@nich.go.jp）へ問い合わせさせていただきたい。



写真1



写真2



写真3



写真4



写真5



写真6

参考文献

- ・実験を安全に行うために、第8版、化学同人、2017年
- ・有機溶剤作業主任者テキスト、第5刷、中央労働災害防止協会、2017年

2. MCP 溶液の調製方法

MCPを用いる際に必要となる各溶液の調製方法を以下に示す。ここでは薄める前の調製液を原液と称する。なお、紙面右に添付したラベルは、MCPのアプリケーション上でダウンロードが可能である。ラベルの表示方法については、p46 「【講義】 2. MCPを用いた水系クリーニング I」の図2-48に加え、以下のリンクを参照されたい。

Modular Cleaning Program

<https://cool.culturalheritage.org/byauth/stavroudis/mcp/>

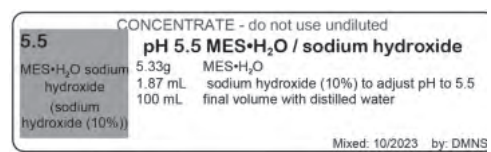
<https://modularcleaningprogram.com/>

2-1. 水溶性構成要素

2-1-a. pH緩衝液

pH 5.5 MES・H₂O / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) pH緩衝原液

pH 5.5 MES・H₂O / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) pH緩衝原液100 mLを調製する：5.33 gのMES・H₂Oを量り取り、88 mLの蒸留水に加える。攪拌しつつpHを測定しながら、約1.87 mLまたは2.08 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを5.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。

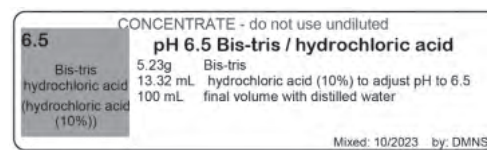


pH 6.5 Bis-tris / 塩酸 (10%) pH緩衝原液

pH 6.5 Bis-tris / 塩酸 (10%) pH緩衝原液100 mLを調製する：

5.23 gのBis-trisを量り取り、76 mLの蒸留水に加える。

攪拌しつつpHを測定しながら、約13.32 mLまたは13.55 gの塩酸 (10%) をゆっくりと加え、pHを6.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。

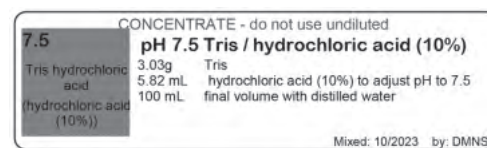


pH 7.5 Tris / 塩酸 (10%) pH緩衝原液

pH 7.5 Tris / 塩酸 (10%) pH緩衝原液100 mLを調製する：

3.03 gのtrisを量り取り、86 mLの蒸留水に加える。

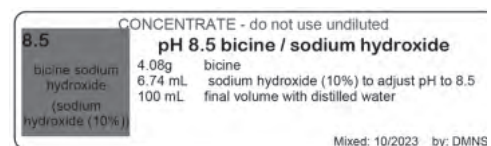
攪拌しつつpHを測定しながら、約5.82 mLまたは5.92 gの塩酸 (10%) をゆっくりと加え、pHを7.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 8.5 Bicine / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) pH緩衝原液

pH 8.5 Bicine / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) pH緩衝原液100 mLを調製する：4.08 gのBicineを量り取り、84 mLの蒸留水に加える。

攪拌しつつpHを測定しながら、約6.74 mLまたは7.48 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを8.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。

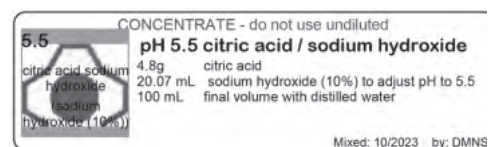


2-1-b. キレート剤

pH 5.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 5.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液を100 mL調製する：4.8 gのクエン酸を量り取り、72 mLの蒸留水に加える。

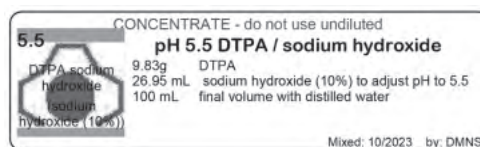
攪拌しつつpHを測定しながら、約20.07 mLまたは22.28 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを5.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 5.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 5.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：9.83 gのDTPAを量り取り、58 mLの蒸留水に加える。

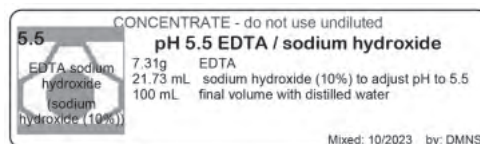
攪拌しつつpHを測定しながら、約26.95 mLまたは29.92 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加えて、pHを5.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 5.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 5.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：7.31 gのEDTAを量り取り、66 mLの蒸留水に加える。

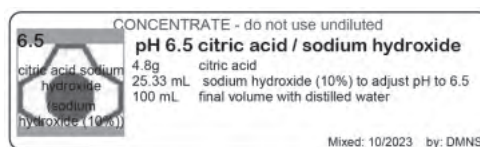
攪拌しつつpHを測定しながら、約21.73 mLまたは24.12 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを5.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 6.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 6.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：4.8 gのクエン酸を量り取り、67 mLの蒸留水に加える。

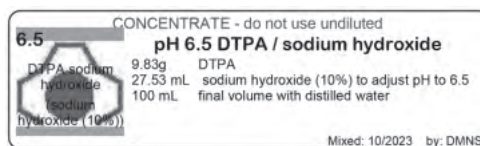
攪拌しつつpHを測定しながら、約25.33 mLまたは28.12 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを6.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 6.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 6.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：9.83 gのDTPAを量り取り、58 mLの蒸留水に加える。

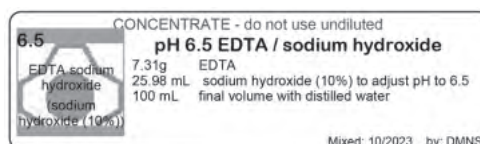
攪拌しつつpHを測定しながら、約27.53 mLまたは30.56 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを6.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 6.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 6.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：7.31 gのEDTAを量り取り、62 mLの蒸留水に加える。

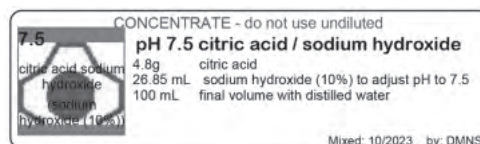
攪拌しつつpHを測定しながら、約25.98 mLまたは28.84 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) を加え、pHを6.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 7.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 7.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：4.8 gのクエン酸を量り取り、65 mLの蒸留水に加える。

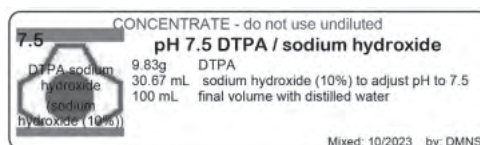
攪拌しつつpHを測定しながら、約26.85 mLまたは29.8 gの水酸化ナトリウム (10%水溶液) をゆっくりと加え、pHを7.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 7.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 7.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する：9.83 gのDTPAを量り取り、55 mLの蒸留水に加える。

攪拌しつつpHを測定しながら、約30.67 mLまたは34.04 gの水酸化ナトリウム (10%) をゆっくりと加え、pHを7.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。

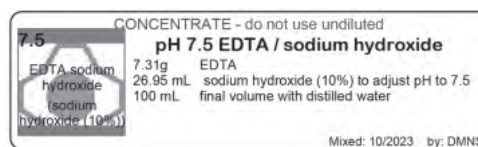


【実践】 2. MCP 溶液の調製方法

pH 7.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 7.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する： 7.31 gのEDTAを量り取り、61 mLの蒸留水に加える。

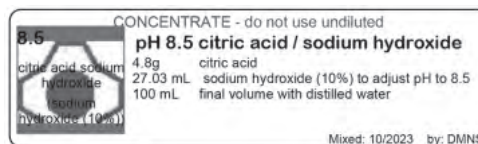
攪拌しつつpHを測定しながら、約26.95 mLまたは29.92 gの水酸化ナトリウム (10%) を加え、pHを7.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 8.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 8.5 クエン酸 / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する： 4.8 gのクエン酸を量り取り、65 mLの蒸留水に加える。

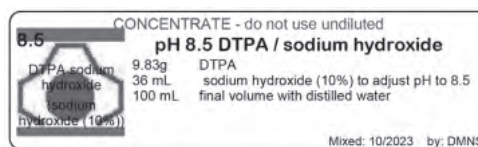
攪拌しつつpHを測定しながら、約27.03 mLまたは30 gの水酸化ナトリウム (10%) をゆっくりと加え、pHを8.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 8.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 8.5 DTPA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する： 9.83 gのDTPAを量り、49 mLの蒸留水に加える。

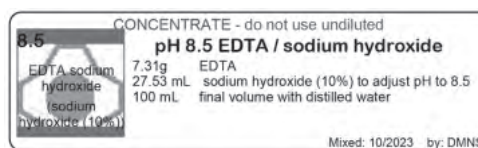
攪拌しつつpHを測定しながら、約36 mLまたは39.96 gの水酸化ナトリウム (10%) をゆっくりと加え、pHを8.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



pH 8.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液

pH 8.5 EDTA / 水酸化ナトリウム (10%水溶液) 原液100 mLを調製する： 7.31 gのEDTAを量り取り、60 mLの蒸留水に加える。

攪拌しつつpHを測定をしながら、約27.53 mLまたは30.56 gの水酸化ナトリウム (10%) をゆっくりと加え、pHを8.5に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。

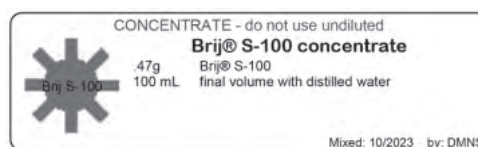


2-1-c. 界面活性剤

Brij® S-100 原液

Brij® S-100 原液 100 mL を調製する：

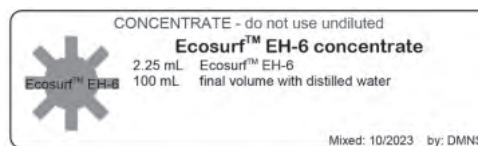
0.47 gのBrij® S-100を量り取り、95 mLの蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



Ecosurf™ EH-6 原液

Ecosurf™ EH-6 原液100 mL を調製する：

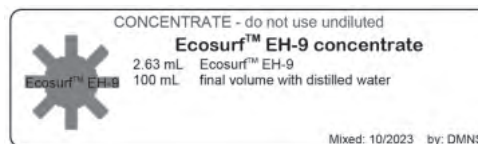
2.25 g (2.25 mL) のEcosurf™ EH-6 を量り取り、93 mL の蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



Ecosurf™ EH-9 原液

Ecosurf™ EH-9 原液100 mL を調製する：

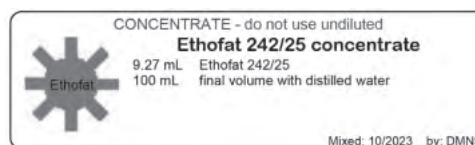
2.69 g (2.63 mL) のEcosurf™ EH-9 を量り取り、92 mL の蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



Ethofat 242/25 原液

Ethofat 242/25 原液を100 mL調製する：

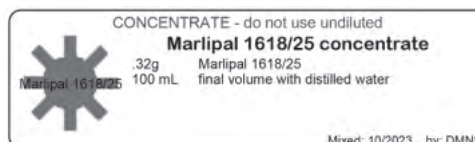
10.02 g (9.27 mL) のEthofat 242/25を量り取り、86 mLの蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



Marlipal® 1618/25 原液

Marlipal® 1618/25 原液100 mLを調製する：

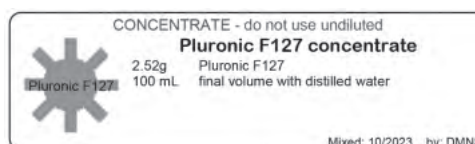
0.32 gのMarlipal® 1618/25を量り取り、95 mLの蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



Pluronic® F-127 原液：

Pluronic® F-127 原液100 mLを調製する：

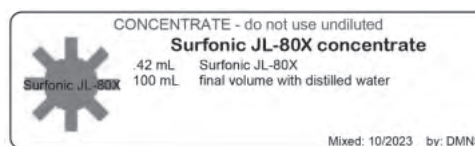
2.52 gのPluronic® F-127を量り取り、93 mLの蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



Surfonic® JL-80X 原液

Surfonic® JL-80X 原液100 mLを調製する：

0.42 g (0.42 mL~11滴) のSurfonic® JL-80Xを量り取り、95 mLの蒸留水に加え、攪拌する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。

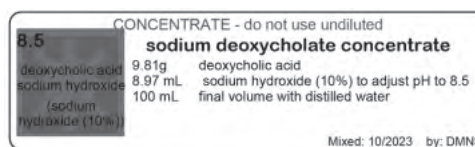


2-1-d. ゲル化剤

デオキシコール酸ナトリウム原液

デオキシコール酸ナトリウム原液100 mLを調製する：

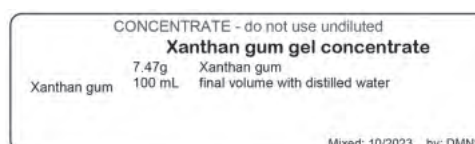
9.81 gのデオキシコール酸を量り取り、76 mLの蒸留水に加える。攪拌しつつpHを測定しながら、約8.97 mL または 9.96 gの水酸化ナトリウム（10%水溶液）をゆっくりと加え、pHを 8.5 に調整する。蒸留水を加え最終的に容量を100 mLにする。



濃縮キサンタンガムゲル

濃縮キサンタンガムゲル100 mLを調製する：

7.47 gのキサンタンガムを20 mLの蒸留水に加える。滑らかなスラリー状にし、80 mLの蒸留水を加えて最終的に容量を100 mLにする。



2-1-e. pHと導電率を調整した水

pH調整水の調製方法

下記の方法を用いると、記載されているpHで導電率が約1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ または6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のpH調整水を調製することができる。

必要なのは、溶液を適切なpHにするためのpHメーターだけである。電気伝導率計がある場合は、目的の導電率が得られるまで希釈する。氷酢酸とは純粋な酢酸のことである。（氷と呼ばれるのは、寒い朝、暖房の入っていない研究室で凍結し始め、酢酸の大きな塊が液体に浮かぶからである）ここでの10%水酸化アンモニウムとは、市販の濃水酸化アンモニウム水溶液（一般に27～30wt%で販売されていることが多い）を原液として、10倍に希釈した溶液を指す（すなわち、濃水酸化アンモニウム10 mLを蒸留水または脱イオン水90 mLに混合した溶液）。60%酢酸しか入手できない場合は、各調製方法において60%酢酸1.7 mLから始める。アクリル色材およびMCP原液には、イオン強度がより高い溶液を用いたい。以下は、6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 溶液の調製法である。

pH 5.0

100 mLの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを5.0にする。最終的な導電率が6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が125 mLになるように希釈する。

pH 5.5

100 mLの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを5.5にする。最終的な導電率が6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が160 mLになるように希釈する。

pH 6.0

100 mLの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを6.0にする。最終的な導電率が6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が170 mLになるように希釈する。

pH 6.5

100 mLの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを6.5にする。最終的な導電率が6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が175 mLになるように希釈する。

pH 7.5

100 mLの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを7.5にする。最終的な導電率が6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が235 mLになるように希釈する。

pH 8.5

100 mLの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを8.5にする。最終的な導電率が6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が230 mLになるように希釈する。

6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に調整した MCP 原液を希釈して導電率を下げるには：

パーセント	割合	導電率
100%	1	6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
50%	1 : 1	3,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$
33%	1 : 2	2,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$
25%	1 : 3	1,900 $\mu\text{S}/\text{cm}$
20%	1 : 4	1,540 $\mu\text{S}/\text{cm}$
17%	1 : 5	1,440 $\mu\text{S}/\text{cm}$
14%	1 : 6	1,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$
12.5%	1 : 7	1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

古典的な [油] 絵具には、イオン強度が中程度の溶液を用いたい：1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。[必要量が] 少量の場合は、6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の MCP 原液を1から7倍の蒸留水または脱イオン水で希釈すればよい。大量に1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の調整水を作るには、以下の調整法を用いる。

pH 5.5

1 Lの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを5.5にする。

最終的な導電率が1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が1,600 mLになるように希釈する。

pH 6.5

1 Lの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを6.5にする。

最終的な導電率が1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が2,000 mLになるように希釈する。

pH 7.5

1 Lの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを7.5にする。

最終的な導電率が1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が1,900 mLになるように希釈する。

pH 8.5

1 Lの蒸留水または脱イオン水（0～5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に1 mLの氷酢酸を入れる。

10%水酸化アンモニウムでpHを8.5にする。

最終的な導電率が1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるように希釈する。または、電気伝導率計がない場合は、最終的な容量が3,000 mLになるように希釈する。

2-2. Pemulen™ TR-2 を用いたエマルションの処方

2-2-a. 2%ゲル濃縮物

pH 6.5：4 g の Pemulen™ TR-2 を 100 mL の蒸留水または脱イオン水に懸濁させ、均一かつ十分に分散するまで攪拌する。トリエタノールアミン (TEA) 4.0 g (3.56 mL) を 95 mL の水に溶解させる。激しく攪拌しながら、Pemulen™ 懸濁液と TEA 溶液を混合する。下記の手順* で、TEA または Pemulen™ 懸濁液を追加して pH 6.5 に調整する。

pH 7.5：4 g の Pemulen™ TR-2 を 100 mL の蒸留水または脱イオン水に懸濁させ、均一かつ十分に分散するまで攪拌する。TEA 6.0 g (5.34 mL) を 95 mL の水に溶解させる。激しく攪拌しながら、Pemulen™ 懸濁液と TEA 溶液を混合する。下記の手順* で、TEA または Pemulen™ 懸濁液を追加して pH 7.5 に調整する。

pH 8.5：4 g の Pemulen™ TR-2 を 100 mL の蒸留水または脱イオン水に懸濁させ、均一かつ十分に分散するまで攪拌する。TEA 6.0 g (5.34 mL) と 10%NaOH 6.2 g (5.6 mL) を 85 mL の水に溶解させる。激しく攪拌しながら、Pemulen™ 懸濁液と TEA/NaOH 溶液を混合する。下記の手順* で、10% NaOH または Pemulen™ 懸濁液を追加して pH 8.5 に調整する。

*Pemulen™ゲルのpHを測定するには、少量のゲル（約1g）を取り出し、蒸留水または脱イオン水（約20 mL）で溶液が均一に分散した液体（約0.1%Pemulen™）になるまで希釈する。pH指示薬でpHを確認する。（この時）リファレンスとして、同じpHのMCP pH緩衝原液に蒸留水または脱イオン水4 mLを加えて希釈した溶液を使用する。ゲルのpHが低い場合は、塩基をもう少し加える。つまり、pH 8.0未満の場合はTEAを、pH 8.5の場合は10.0%NaOHを加える。pHが高すぎる場合は、Pemulen™懸濁液を加えよく混ぜ、pHの確認を繰り返す。なおPemulen™は、混合後1～2日は塩基と完全には反応しきれていないことに注意すること。完全に反応すれば、ゲル中に塊（ダマ）は残っていないはずである。

2-2-b. 1%希釈溶液

1%希釈溶液を調製するには、（上記の）Pemulen™ゲル原液を他の水溶液で1：1に希釈する。MCP溶液1種類のみで希釈する場合は、Pemulen™ゲル原液5 mLに対して、MCP濃縮溶液2 mLと水3 mLを加える。2種類のMCP成分を添加する場合は、Pemulen™ゲル原液5 mLに対し、各MCP溶液2 mLと水1 mLを加える。まず、Pemulen™の大きな塊をスパチュラで崩すようにしてMCP溶液の中に分散させる。電動式泡立て器を使うと濃厚なPemulen™ゲルを水溶液に分散させるのに効果的である

2-2-c. エマルションの調製

上記で混合した1%希釈Pemulen™ゲルを用意する。非水溶性／混和性の溶媒を加え、Pemulen™がある程度分散するまでスパチュラで攪拌する。泡立て器でPemulen™を混ぜると、すぐに安定した乳白色のエマルションになるはずである。Pemulen™中に10%ベンジルアルコールは、エマルションをテストするための出発点として非常に適している。

Pemulen™ TR-2は、体積あたり40%、場合によってはそれ以上の溶媒を加えても安定したエマルションを作ることができる。

2-3. 防腐剤

濃縮キサンタンガムゲルの防腐処置のため、ゲル作成時に防腐剤を添加することを推奨する。

講師が通常使用しているという防腐剤「Germaben™ II」は日本国内では入手困難だが、この防腐剤の成分の1つであるパラベン（安息香酸ナトリウム）で代用することが可能である。化粧品の分野では水に対して0.1%程度加え（「化粧品基準」では水100 gに対し1.0 gが上限）、十分に防腐効果があるようだ。ただし、常温水には溶けないため、湯煎で80℃ほ

どの温度の水にパラベンをあらかじめ溶かし、その水を使用してキサンタンガムのゲルを作るという方法が考えられる。

Germaben II

https://www.chemistrystore.com/Preservatives-Germaben_II.html

2-4. 221 ゲルシート

午後の実習では、複数の粉末を組み合わせた「221ゲルシート」を実際に作成し、更なる効果的なクリーニング方法としてテストを試みた。221ゲルシートの作成方法を以下に示す。なお、材料の1つであるこんにゃく粉（Konjac Gum）は、講師が持参したものをを使用した。

まず、キサンタンガム、こんにゃく粉末、アガロース粉末を2：2：1の割合で混ぜ合わせる。この中から2gの粉末を取り出し、イオン交換水200 mLと混ぜ合わせ、電子レンジで加熱する。なお、今回のワークショップでは、キサンタンガムとこんにゃく粉を5gずつ、アガロース粉末を2.5g混ぜ合わせたものから2g取り出し、水200 mLと混ぜ合わせ加熱した。

冷却後、シリコン容器に流し入れ、1 mm厚にひろげて乾燥させた。乾燥後は必要に応じたサイズに切って使用した。



写真7 講師が持参したこんにゃく粉



写真8 221ゲルをシリコン製容器に流し入れている様子

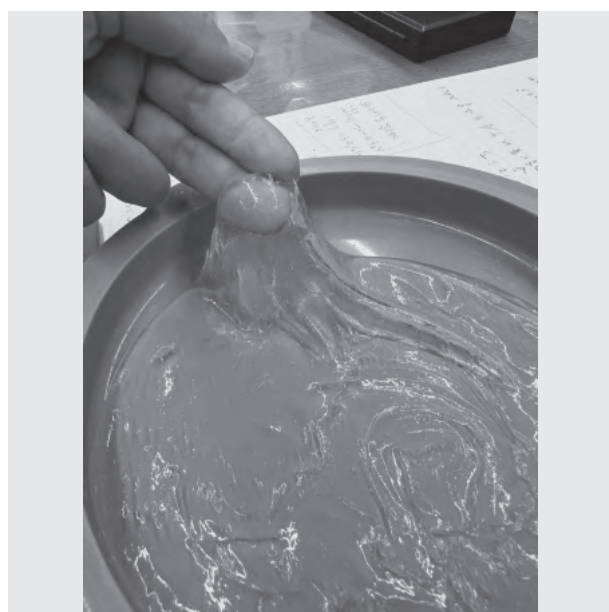


写真9 乾燥前の221ゲル



写真10 乾燥後の221ゲルシート（手前のシリコン容器のゲルはまだ完全に乾燥していないが、それ以外は水分が完全に蒸発して薄く張りのあるシートが出来上がった。）

2-5. 錆除去剤

午後の実習にて、錆除去剤の調製方法について講師より説明いただいた。支持体がブロンズと紙それぞれの場合に生じる可能性が高い緑青錆と鉄錆に対して、使用可能なそれぞれの錆除去剤の調製方法を以下にまとめる。実習では、MCPの理論に則って、以下のとおり目的別に調整した水溶液を使用して、実際のテストサンプル上で錆の除去を試みた。

なお、MCPの水溶液使用後は、対象となる表面を調整水ですすぎ洗いすることが求められるが、ブロンズ病を誘発する懸念を考慮すると、ブロンズなどの銅化合物を含む作品にはアンモニアを含む調整水の使用は控えるのが一般的である。今回、ブロンズ像および銅製容器のクリーニングを行った際には、すすぎ洗浄にエタノール水溶液を使用した（【実践】3.実践の記録、3-4.ブロンズ参照）。

以下に、緑青錆と鉄錆の除去に使用した水溶液の調整方法を記す。

緑青錆用（ブロンズ） 緩衝液：DTPA：水＝1：1：3

鉄錆用（紙） 緩衝液：DTPA：水＝2：2：1 + 同量のメタ重亜硫酸ナトリウム20%水溶液

3. 実践の記録

午前の講義に引き続き、午後には実際にMCPを活用したクリーニングの実習を行った。実習には各分野の専門家計21名に参加いただき、5つのグループに分かれて様々な材質のクリーニングテストを行った。以下は、各人またはグループ毎に行った実習の記録である。

3-1. 紙・写真

実習記録

参加者名：小野 智仁

材質	洋紙
形態	紙片
寸法	5 cm × 3 cm
年代	1950-1970 年
保存状態	酸性劣化が進行している
テストの目的	茶褐色の除去
使用材料 調整方法	pH 7.5 調整水 (2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 19,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) / イオン交換水
テスト方法	1. イオン交換水、pH 調整水 10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、19,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のそれぞれにサンプルを 90 分浸漬させた (写真 11~13)。 2. pH 調整水 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のそれぞれにサンプルを 30 分浸漬させた (写真 14~16)。 なお、1、2 のいずれの溶液も 20 mL 使用した。
所見	各溶液のクリーニング効果は写真 17 のとおりである。 1. 各溶液中に 90 分浸漬後、pH 調整水 10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ > 19,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ > イオン交換水の順にクリーニング効果がみられた。 2. 各溶液中に 30 分浸漬後、pH 調整 7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ > 4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ > 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の順にクリーニング効果がみられた。なお、イオン交換水 (浸漬時間 90 分) と pH 調整水 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (浸漬時間 30 分) で浸漬後のクリーニング効果を比較した場合、pH 調整水 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の方がクリーニング効果が大きいと分かった。

補足：【講義】図 3-54, 55 を参照。

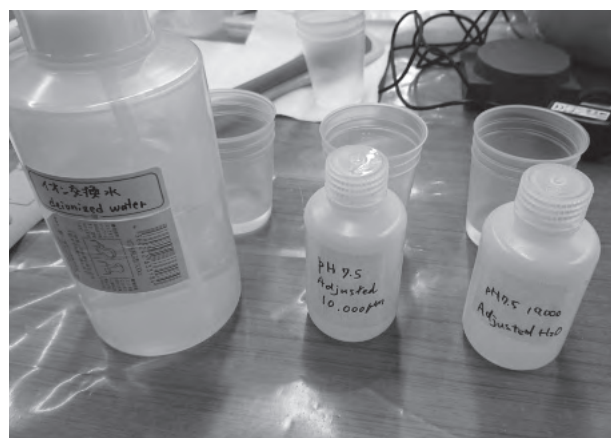


写真 11 溶液の準備(イオン交換水、調整水 10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、19,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

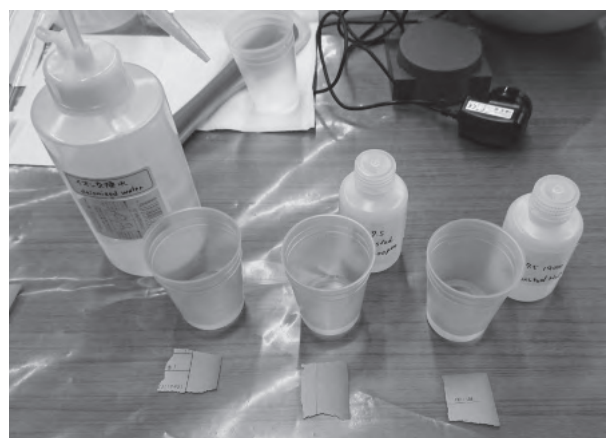


写真 12 90分浸漬用のサンプル準備

【実践】3. 実践の記録

3-1. 紙・写真



写真13 溶液（イオン交換水、調整水 10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、19,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）へ浸漬中

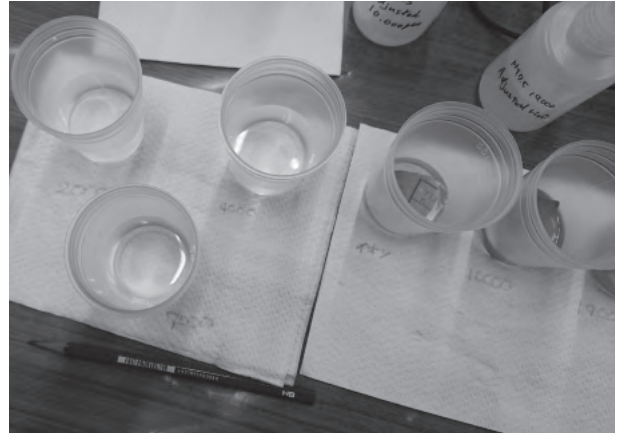


写真14 溶液の準備（調整水 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）



写真15 30分浸漬用のサンプル準備

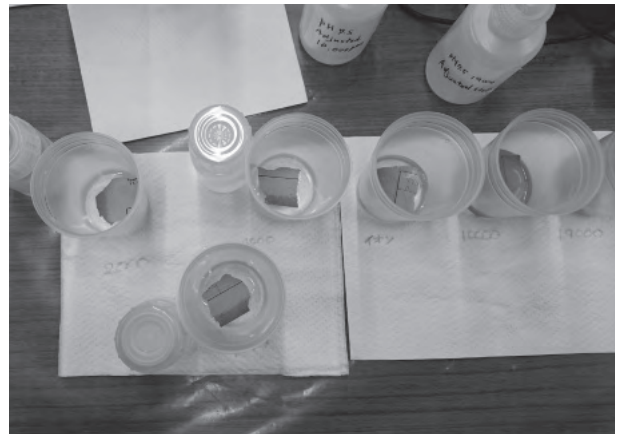


写真16 溶液（調整水 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）へ浸漬中



写真17 浸漬後の洗浄効果（左から調整水 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、4,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、19,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、イオン交換水）

実習記録

参加者名：森田 健介

材質	紙
形態	紙片
寸法	不明
年代	不明
保存状態	水損によるカビの付着
テストの目的	カビの除去
使用材料 調整方法	pH 6.5 調整水、メタ重亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、pH 8.5 調整水
テスト方法	カビが付着した紙片を pH 調整水 (6.5 と 8.5) に入れ、15 分後に同量の 20% メタ重亜硫酸ナトリウムを混ぜ合わせた。 講師に相談したところ、「紙がカビによって着色されたものは自分ではどうしたらよいか分からないが、メタ重亜硫酸ナトリウムを混ぜてみてはどうか？」との助言を得て、この方法を試すこととした。
所見	pH 8.5 調整水の方がやや溶液が黄色くなった印象があった。



写真 18 カビ付着紙片

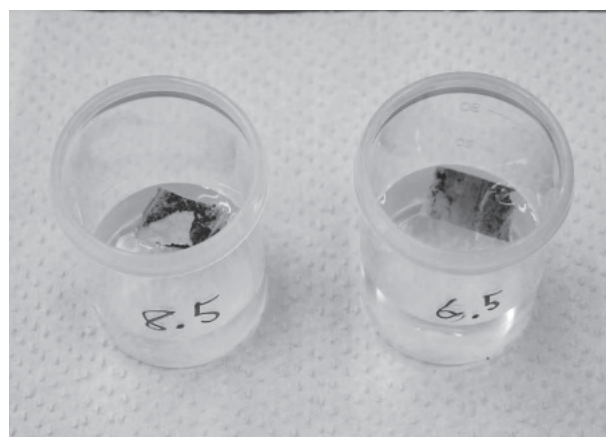


写真 19 8.5pH 調整水 (左)、6.5pH 調整水 (右)



写真 20 メタ重亜硫酸ナトリウムを混合



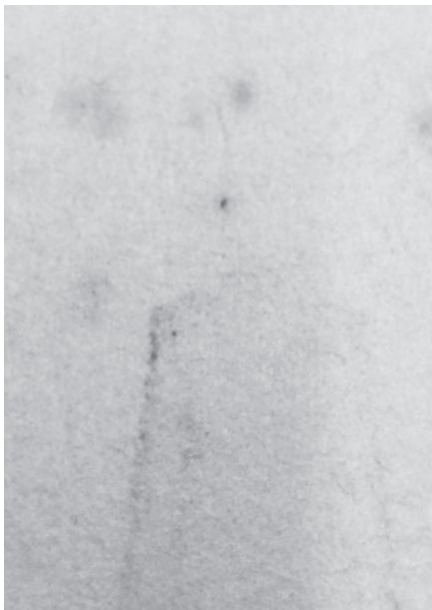
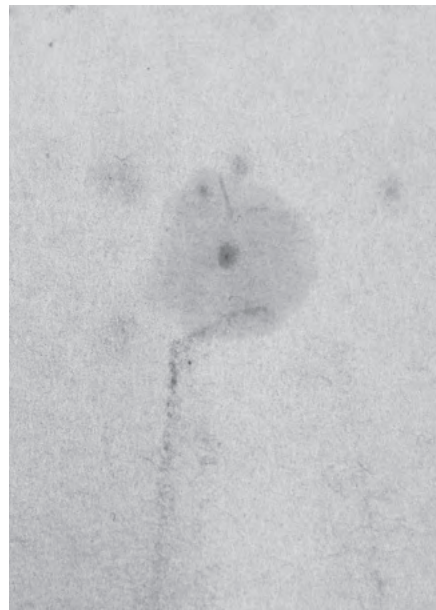
写真 21 8.5pH 調整水 (左) の方が液が若干黄色くなった。

実習記録

参加者名：鈴木 香里

材質	西洋紙
形態	木版画、多色刷り
寸法	不詳
年代	不詳
保存状態	全体に茶変色
テストの目的	フォクシング（金属由来と推測）の除去
使用材料 調整方法	<ul style="list-style-type: none"> ・ pH 5.5 DTPA + 炭酸カルシウム (CaCO₃) + イオン交換水 + 水酸化ナトリウム (NaOH) 10% ・ pH 5.5 DTPA、キサンタンガム、メタ重亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₅)
テスト方法	シクロメチコン D5 を裏面へ塗布後、pH 5.5 調整水でクリーニングした。
所見	若干患部が小さくなったような印象はあったが変化は見られなかった。講師によると、効果が出るまでに時間がかかるので一晩程度置いてから確認するとよいとのこと、また、シクロメチコン D5 を画面に塗布することに対しては、水彩絵具、インクには影響を与えないので大丈夫とのことであった。

補足：【講義】図 1-80~84 を参照。

写真 22 塗布前 (pH 5.5 DTPA+CaCO₃+H₂O +NaOH10%)写真 23 塗布後 (pH 5.5 DTPA+CaCO₃+H₂O +NaOH10%)

実習記録

参加者名：堀 まなみ

材質	紙本 コットン/パルプ紙
形態	紙片
寸法	
年代	不明
保存状態	
テストの目的	茶染み、フォクシング処置
使用材料 調整方法	<ul style="list-style-type: none"> ・ pH 5.5 - 8.5 調整水 ・ MCP 溶液 主に EDTA + Ca + 還元剤 (メタ重亜硫酸ナトリウム) ・ 導電率の異なる緩衝原液等
テスト方法	MCP を使用し、クリーニング溶液を調合、綿棒で塗布、その後 pH 調整水で洗浄した。
所見	<p>① DTPA + Ca + 還元剤 (メタ重亜硫酸ナトリウム) のものが有効ではあるようだが、劇的な変化は見られなかった。</p> <p>①とキサンタンガムを混ぜたものは、フォクシングの核まで除去できたが紙も白くなってしまった。導電率は $4,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ と $10,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ を比較した時、$4,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ の方が効果があった。</p>

補足：【講義】図 1-80~84、図 3-54, 55 を参照。



写真 24 様々なすすぎ洗浄液を使用したクリーニングテスト



写真 25 221 ゲルシートを使用している様子



写真 26 テストに使用した導電率の異なるクリーニング溶液の比較



写真 27 異なる導電率のクリーニング比較

【実践】3. 実践の記録

3-1. 紙・写真

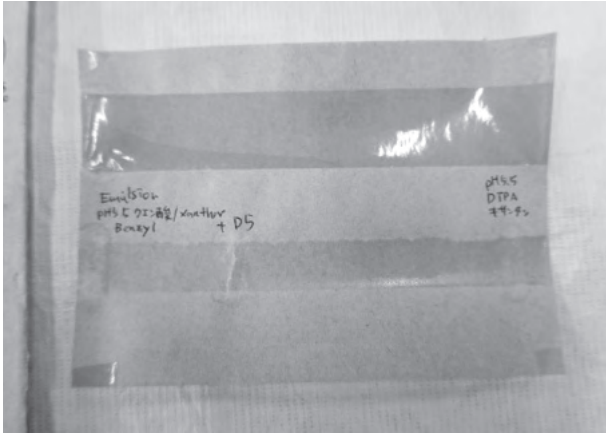


写真 28 エマルジョン：pH 5.5、キサンタンガム中のクエン酸とベンジルアルコールを左側に塗布。溶液：pH 5.5、キサンタンガム中の DTPA を左側に塗布。
左側では、水染みはできたものの、残渣は適度に除去された。そこで、D5 を背面に塗布したところ、水染みの際つきはわずかに改善された。左右を比較すると、エマルジョンを塗布した方が良い結果を示した。

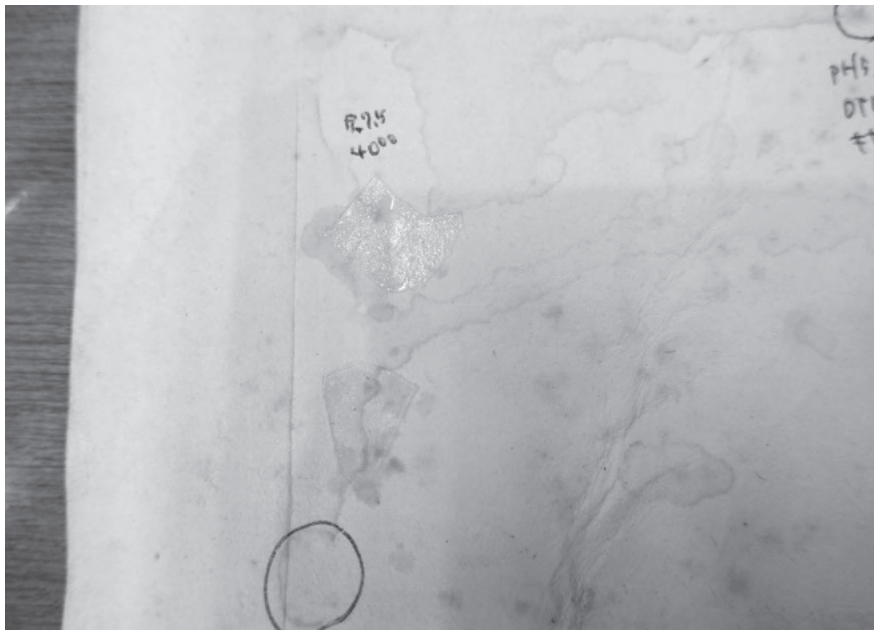
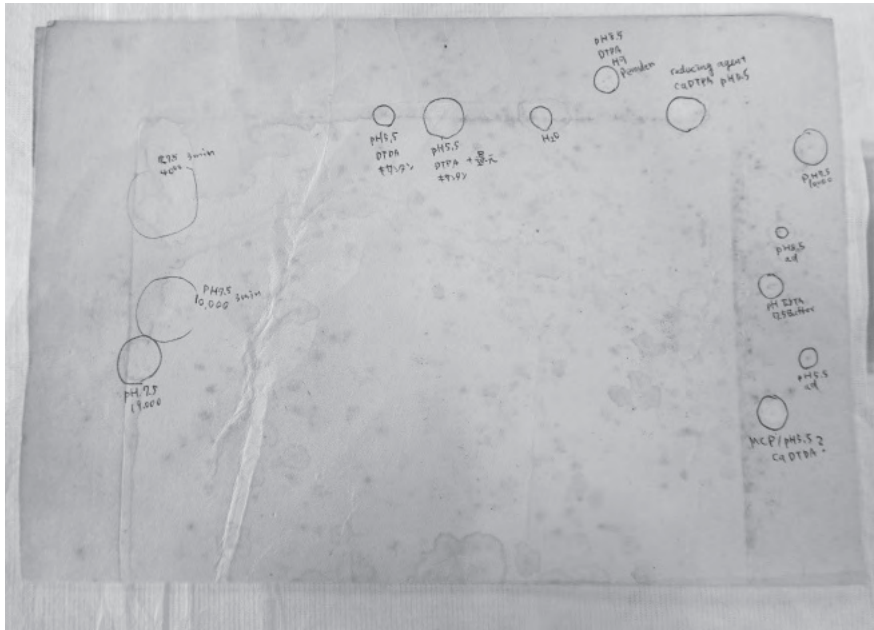


写真 29 (上、全体) , 30 (下、部分拡大) キレート剤を使用した場合、変色とシミ除去という点でより良い結果が得られた。異なる pH の溶液を使用した場合、有意な差は見られなかったが、導電率が高いほど良い結果が得られた。支持体である本紙が白くなりすぎて漂白されているように見られるが、DTPA + Ca + 還元剤 (メタ重亜硫酸ナトリウム) を加えることで最良の結果が得られた。ゲルを配合することで、溶液を塗布した際のコントロールがしやすくなり、同時に局所的な処理にも非常に有効であることが分かった。

実習記録

参加者名：白岩 洋子

材質	鶏卵紙
形態	ステレオタイプ (台紙貼り付け)
寸法	
年代	19世紀後半
保存状態	悪い、汚れが多い
テストの目的	画面の汚れ、カビのクリーニング
使用材料 調整方法	① pH調整水 pH 5.5、6.5、7.5、8.5 (各 1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ② pH 8.5 緩衝原液、Pemulen™、DTPA、Ecosurf™ EH-9 ゲル
テスト方法	1. ①の各溶液を含む綿棒で表面をローリングした。 2. ②のゲル塗布後、ゲルを除去し、pH 5.5 調整水ですすぎ洗浄した。
所見	テスト1の結果、pH 8.5 が効果的だった。完全に汚れは落ちないと分かった。 また、2をテストした結果、1回のクリーニングでかなりの汚れが除去できた。



写真 31 鶏卵紙 処置前



写真 32 処置途中 (写真右下の記載内容:左から順に「MCP クリーニング」、「未処置」、「通常のクリーニング」)



写真 33 処置後 (写真下部の記載内容:台紙部分の下辺、右側も同じMCP 溶液でクリーニング (ただし下辺は文字の擦れが生じた)

実習記録

参加者名：白岩 洋子

材質	ゼラチンシルバープリント
形態	
寸法	
年代	
保存状態	悪い、汚れが多い
テストの目的	銀鏡を残したままクリーニングすること
使用材料 調整方法	pH 8.5 Pemulen™、DTPA、Ecosurf™ EH-9
テスト方法	綿棒で表面をローリングした後、ゲルを除去し、pH 8.5 調整水で洗浄した。
所見	銀鏡を残したままクリーニングが効率よくできた。



写真 34 処置前



写真 35 ゲル塗布

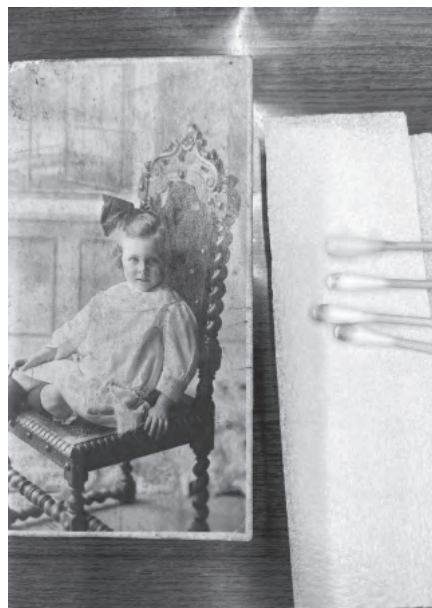


写真 36 処置後

実習記録

参加者名：白岩 洋子

材質	写真のマウント部分
形態	少し色のついたマウント（台紙）に写真がマウントされている
寸法	
年代	19世紀末
保存状態	良い
テストの目的	フォクシング除去（マウントなので部分処置テスト）
使用材料 調整方法	① pH 調整水 pH 5.5、6.5、7.5、8.5（各 1,000 μ S/cm） ② pH 調整水 pH 7.5 10,000 μ S/cm、4,000 μ S/cm ③ pH 5.5 DTPA、キサンタンガム、メタ重亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）溶液 ④ pH 5.5 DTPA、キサンタンガム ⑤ pH 5.5 クエン酸、Ecosurf™ EH-6"
テスト方法	①綿棒で表面をローリングした。 ②綿棒で表面をローリングした。 ③ゲル塗布後、ゲルを除去し、pH 5.5 調整水ですすぎ洗浄した。 ④ゲル塗布後、ゲルを除去し、pH 5.5 調整水ですすぎ洗浄した。 ⑤綿棒で表面をローリングした。
所見	上記①～⑤のテストの結果、以下のような所見がえられた。 ①大きな変化なし。 ②紙のコーティングがとれる（光沢がなくなる）がフォクシングもうすくなった。 ③フォクシングは除去、マウントの色も漂白されてしまった。紙のコーティングがとれてしまった。 ④フォクシングは除去、紙のコーティングは少しだけとれた。 ⑤フォクシングは除去、紙のコーティングは少しだけとれた。

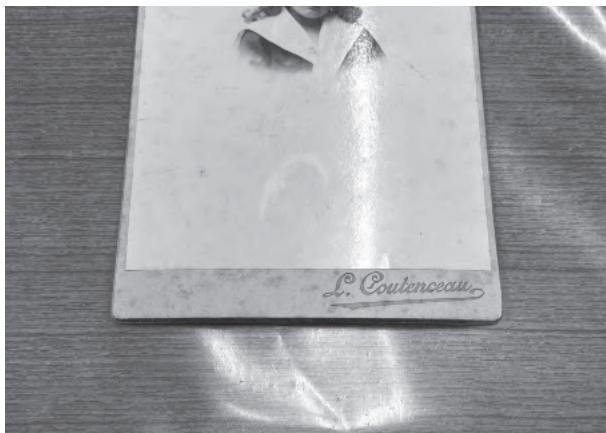


写真 37 処置前表面



写真 38 処置前裏面

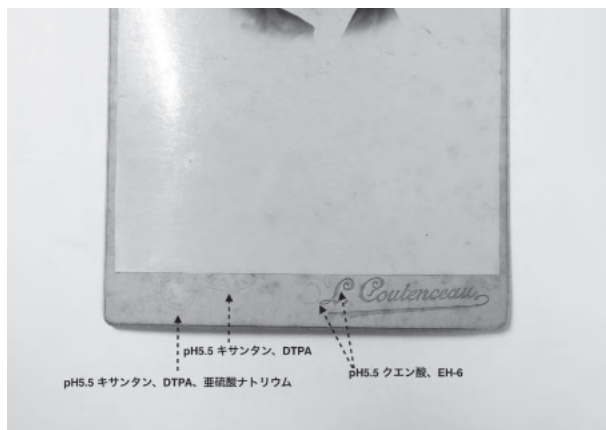


写真 39 処置後表面（写真下部の記載内容：左から順に「pH 5.5 キサンタンガム、DTPA、メタ重亜硫酸ナトリウム」、「pH 5.5 キサンタンガム、DTPA」、「pH 5.5 クエン酸、Ecosurf™ EH-6」）

写真 40 処置後裏面（写真内記載内容：右上から順に「pH 7.5 調整水 4,000 μ S/cm」、「pH 7.5 調整水 10,000 μ S/cm」、「pH 調整水 4 種 1,000 μ S/cm」）

3-2. 布

実習記録

参加者名：片岡 真純、佐藤 萌、北野 珠子、
油井 薫、日高 翠、本保 知彩、金旻貞

材質	布-1. 木綿
形態	東京文化財研究所、早川典子氏作製の木綿布サンプル
寸法	10cm×10cm程度
年代	現代
保存状態	黒褐色の鉄錆を人為的に染み着けた木綿布。繊維の表面に粒状の鉄錆も見られた。
テストの目的	布からの鉄錆の除去
使用材料 調整方法	<ul style="list-style-type: none"> ・クリーニング溶液（講師ご教示の鉄錆クリーニング用溶液）： （pH 5.5 pH 緩衝原液（MES） 2 mL + pH 5.5 DTPA 2 mL + イオン交換水 1 mL の MCP 濃縮液の混合溶液計 5 mL）とメタ重亜硫酸ナトリウム（Na₂S₂O₅）の 20% 水溶液（20 g/100 mL で作る） 5 mL を 1：1 で混ぜる ・221 ゲルシート ・キサンタンガム（MCP 濃縮原液用の濃度） ・すすぎ洗浄液：pH 7.5 の pH 調整水（6,000 μS/cm）
テスト方法	<p>試料①：クリーニング溶液に浸す。 試料②：イオン交換水に浸す。 試料③：クリーニング溶液を含ませた 211 ゲルシートを 2 枚準備して、錆部分の表裏から挟むように当てる。ゲルが乾くのを防ぐため、表面から患部にラップフィルムもあてた。 試料④：キサンタンガム、pH 5.5 緩衝原液、pH 5.5 DTPA を 1：2：2 で混ぜたもの 1 に対し、メタ重亜硫酸ナトリウム 20% 溶液を 1 の割合で混ぜたものを錆部分にのせる。</p> <p>以下の手順でテストを行った（試料①～③共通）。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 試料をトレイに入れて、各方法でクリーニングテストをセット。 2. トレイにラップフィルムをかけて、24 時間置いておく。 （※キレート効果検証のテストのため、実際に行う場合の処置時間ではない）。 3. pH 7.5 の pH 調整水（6,000 μS/cm）で 3 回ずつすすぎ洗浄した。 <p>メモ：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・木綿の場合に適した pH と導電率の pH 調整水とは？ ・講師は pH 7.5 の 6,000 μS/cm を勧めて下さる。理由としては、低張の溶液ではセルロース繊維のゼータポテンシャルに影響が出て、繊維がより膨潤すると考えられるため。
所見	<p>【テスト結果】</p> <p>試料①：染みは均一に薄くなる。染みの色は黒褐色から赤茶色に変化した。すすぎ液は黄色で 1 回目濃く、2 回目も色が付き、3 回目はほとんど透明に戻る。</p> <p>試料②：粒状の鉄錆も、染み着いた錆もどちらも落ちず。すすぎ洗浄液も色も変わらず。</p> <p>試料③：染みは薄くなったがムラがあり、糸目の間に付着した粒状の鉄錆は付着したままであった。表裏のゲルの内、表のものはラップに張り付き、裏のものは鉄分を含んで黄色に変わった。すすぎ洗浄液は試料①の色みとよく似ていた。</p> <p>試料④：染みはやや薄くなったがムラがあり、染みの輪郭ほど濃く、糸目の間に付着した粒状の鉄錆は付着したままであった。また、溶液が木綿の毛細管現象に引っ張られて、溶解した鉄分が乾いていた布の縁の方へ引っ張られて広がってしまった。すすぎ洗浄液は 1 回目が全体のなかで最も濃い黄色で、3 回目でもまだ色味を感じられた。</p> <p>→いずれの試料からも完全に除去することが難しかったため、この後佐藤萌氏らでアガロース・ゲルも追加で試す。（「布-2」頁を参照）。</p> <p>【所見】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・クリーニング溶液は何度か新しいものに交換して処置を行わないと、完全に除去することは難しい様子。 ・イオン交換水は全く効果なし。①>③>④の順でクリーニング効果が高かった。 ・①、③、④とも処置後の錆は赤茶色になり、すすぎ洗浄液は黄色であった。時間をおくとまた染みが酸化して黒褐色になる可能性があるのではとのコメントあり。

【講義】図 1-80~84、図 1-130~132、図 5-36 を参照。



写真 41 試料①テスト前

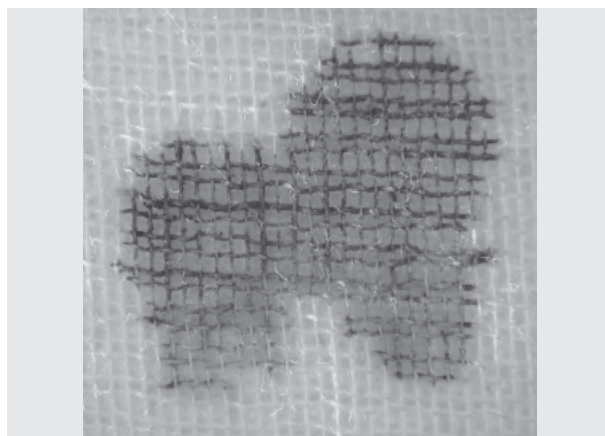


写真 42 試料①テスト前 部分拡大



写真 43 試料① テスト後 (DTPA +メタ重亜硫酸ナトリウム溶液)

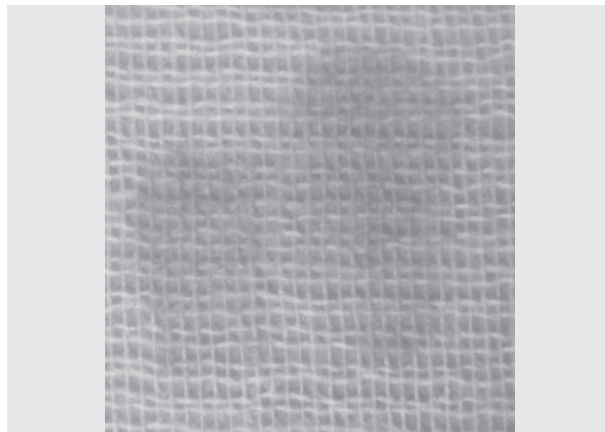


写真 44 試料① テスト後 部分拡大



写真 45 試料② テスト後 (イオン交換水)



写真 46 試料③ テスト後 (DTPA 溶液+メタ重亜硫酸ナトリウム/ゲル)



写真 47 試料③ テストで使用したゲル (左: 裏面に使用のゲル、右: 表面に使用のゲル)

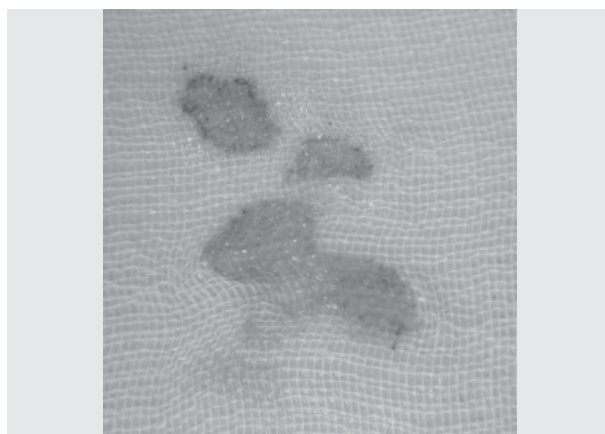


写真 48 試料④ テスト後 (DTPA 溶液+メタ重亜硫酸ナトリウム/キサンタンガム)

実習記録

参加者名：片岡 真純、佐藤 萌、北野 珠子、
油井 薫、日高 翠、本保 知彩、金旻貞

材質	布-2.「布-1. 木綿」で処置済の①~④と、未処置の鉄錆木綿布⑤
形態	東京文化財研究所、早川典子氏作製の木綿布サンプル
寸法	10cm×10cm程度
年代	現代
保存状態	黒褐色の鉄錆を人為的に染み着けた木綿布。繊維の表面に粒状の鉄錆も見られた。
テストの目的	布からの鉄錆の除去
使用材料 調整方法	<p>アガロース・ゲル：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 水 100 mL + クエン酸 4.8 g + DTPA 9.83 g を攪拌（以下備考参照） 2. 水酸化ナトリウム 10% 水溶液で pH 5.5 に調整（※水酸化ナトリウムを加えるまで 1 の溶液は溶解しない） 3. メタ重亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) を 10 g 加えた (pH 5.16) 4. 4 g のアガロースを加えて攪拌後、電子レンジで加熱。最初は 30 秒加熱し、取り出し、その後も様子を見ながら数十秒ごとの加熱を繰り返し、3~4 回沸騰させた。 5. シリコン型に入れ、15~30 分置いた。 <p>備考：キレート剤として DTPA とクエン酸を、MCP 通常調整方法の 5 倍量で講師が設計。2 種類のキレート剤により、鉄イオン捕捉効果が高まる。すすぎ洗浄の回数が増えることを避けるため、pH 緩衝原液を加えなかった。すすぎ洗浄は水のみのアガロース・ゲルを処置部に当てると良いとのこと。</p>
テスト方法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 試料をトレイに入れて、錆部分の表裏を挟むように 2 枚のアガロース・ゲルを当てた。ゲルが乾くのを防ぐため、ゲルを含むサンプル全体にラップフィルムを当て、重しをして 1 時間置いた。 2. 1 で顕著な変化が見られなかったため、東京国立博物館へ移動させ、3 日後に観察。時間の都合上、水のみゲルですすぎ洗浄は行わなかった。
所見	<p>1 時間後：①~④は変化なし、⑤のみゲルに僅かに茶褐色の鉄錆が付着した。</p> <p>3 日後：いずれも均一に染みが薄くなったが、③④の糸目の間に付着した粒状の鉄錆は残留していた。</p> <p>②⑤処置後のゲルは表裏いずれもキレート鉄により黄変した。3 日が経ち全てのゲルは乾燥を始めていた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・キレート、還元剤濃度を 5 倍にしたことと、処置時間が 3 日に及んだことから、鉄錆除去の効果が高まったと考えられる。 ・写真 49「処置 1 時間後（重しを外した直後の様子）」からも分かるように、クリーニング溶液はゲルを当てた処置部以外の布全体に浸透した。

【講義】図 1-80~84 を参照。



写真 49 処置 1 時間後 (重しを外した直後の様子)



写真 50 試料④ テスト後 (DTPA 溶液+メタ重亜硫酸ナトリウム/キサンタンガム)



写真 51 試料② 処置 3 日後 (写真のゲル左は試料の裏側、右は試料の表側に当てられていたもの)



写真 52 試料③ 処置 3 日後 (写真のゲル左は試料の裏側、右は試料の表側に当てられていたもの)



写真 53 試料④ 処置 3 日後 (写真のゲル左は試料の裏側、右は試料の表側に当てられていたもの)



写真 54 試料⑤ 未処置の鉄錆木綿布 処置 3 日後 (写真のゲル左は試料の裏側、右は試料の表側に当てられていたもの)

実習記録

参加者名：片岡 真純、佐藤 萌、北野 珠子、
油井 薫、日高 翠、本保 知彩、金旻貞

材質	布-3. 絹
形態	2008年にヴィクトリア&アルバート美術館にて佐藤萌氏作製
寸法	5cm×5cm程度
年代	現代
保存状態	黒褐色の鉄錆を人為的に染み着けた絹布帛
テストの目的	布からの鉄錆の除去
使用材料 調整方法	以下「布-1. 木綿」と同様 ・クリーニング溶液（講師ご教示の鉄錆クリーニング用溶液）： （pH 5.5 pH 緩衝原液（MES）2mL + pH 5.5 DTPA 2mL + イオン交換水 1mL の MCP 濃縮液の混合溶液計 5mL）+ メタ重亜硫酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ）の 20% 水溶液（20g/100mL で作る）を 5mL ※ 1 : 1 で混ぜる ・キサントランガム（MCP 濃縮原液用の濃度） ・すすぎ液：pH 7.5 の pH 調整水（6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）
テスト方法	前々項「布-1. 木綿」の「試料④」の条件のみ実施 キサントランガム、pH 5.5 緩衝原液、pH 5.5DTPA を 1 : 2 : 2 で混ぜたもの 1 に対し、メタ重亜硫酸ナトリウム 20% 溶液を 1 の割合で混ぜたものを錆部分にのせる。 以下の手順でテストを行った（「布-1. 木綿」試料①～③と共通）。 1. 試料をトレイに入れて、各方法でクリーニングテストをセット。 2. トレイにラップフィルムをかけて、24時間置いておく。（※キレート効果検証のテストのため、実際に行う場合の処置時間ではない）。 3. pH 7.5 の pH 調整水（6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）で 3回ずつすすぎ洗浄。
所見	染みはやや薄くなったがムラが見られ、染みの輪郭ほど濃く残った。すすぎ洗浄液や残留物の様子も木綿布と同様であった。

【講義】図 1-80~84 を参照。



写真 55 処置 1 時間後（重しを外した直後の様子）



写真 56 テスト後（DTPA 溶液+メタ重亜硫酸ナトリウム/キサントランガム）

3-3. 油彩画

実習記録

参加者名：佐藤 寛子、國方 沙希

材質	油彩画															
形態	板に彩色															
寸法																
年代	1935 年															
保存状態	板に描かれた油彩画に、2 年ほど前にダンマル樹脂、パラロイド B72 等が区分に分けて表面に塗布されている。国立アトリサーチセンター大場氏（当時在籍）作製サンプル。															
テストの目的	ダンマル樹脂、パラロイド B72 の除去															
使用材料 調整方法	<ol style="list-style-type: none"> 1. イオン交換水 2 mL、pH 5.5 MES 緩衝原液 1 mL + ベンジルアルコール 0.5 mL、クエン酸 1 mL、キサンタンガム 1 mL 2. イオン交換水 1 mL、pH 8.5 Bicine 緩衝原液 1 mL、クエン酸 1 mL、レジンソープ（デオキシコール酸）1 mL、Pemulen™ TR-2 pH 8.5 1 mL 3. イオン交換水 1 mL、pH 8.5 Bicine 緩衝原液 1 mL + ベンジルアルコール 0.1 mL（4 滴）、クエン酸 1 mL、レジンソープ（デオキシコール酸ナトリウム）1 mL、pH 8.5 Pemulen™ TR-2 1 mL 															
テスト方法	クリーニング溶液を塗布し数秒なじませるように筆で表面を撫で、pH 調整水を染み込ませた綿棒ですすぎ洗淨した。															
所見	<p>ベンジルアルコールが含まれているクリーニング溶液 1 と 3 でダンマル樹脂とパラロイド B72 を除去することができた。溶液 2 と pH 調整水に関しては全く反応しなかった。なお、テスト結果を以下の通り表に示す。</p> <p>○：樹脂が溶解する ×：樹脂が溶解しない</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>ダンマル樹脂</th> <th>パラロイド B72</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>pH 5.5 調整水</td> <td>×</td> <td>×</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>○</td> <td>○</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>×</td> <td>×</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>○</td> <td>○</td> </tr> </tbody> </table>		ダンマル樹脂	パラロイド B72	pH 5.5 調整水	×	×	1	○	○	2	×	×	3	○	○
	ダンマル樹脂	パラロイド B72														
pH 5.5 調整水	×	×														
1	○	○														
2	×	×														
3	○	○														

【講義】図 1-49、図 3-17~19、図 5-11~35、図 6-47, 48 を参照。



写真 57 ダンマル樹脂が塗布された部分のクリーニング溶液テスト後

実習記録

参加者名：土師 広、國方 沙希

材質	油彩画
形態	カンヴァス画
寸法	F 8
年代	1912年
保存状態	絵具層の固着状態は良好であるが、画面に塗布された旧ワニスが茶褐色に変色しており、鑑賞を妨げている。
テストの目的	茶褐色に変色したワニスの除去
使用材料 調整方法	pH 8.5 緩衝原液、pH 8.5 キレート剤（クエン酸）、ベンジルアルコール、デオキシコール酸ナトリウム、pH 8.5 Pemulen™ TR-2
テスト方法	上記材料を使用して作成した溶液を筆で塗布したのちに、pH 調整水ですすぎ洗浄した。
所見	ワニスを除去することができ、同じ場所を2回試すとさらに効果的であった。

補足：【講義】図2-40、図2-50,51、図5-11~15、p.45 pH 調整水による除去方法を参照。



写真 58 処置前表面



写真 59 講師による実演



写真 60 部分テスト後（陶元付近）

実習記録

参加者名：本保 知彩

材質	既製地塗りにワニス
形態	木枠に張りこまれたカンヴァス
寸法	F 3
年代	2023 年
保存状態	今年作成したワニスのサンプル。既製品のカンヴァスに、ダンマル・マスチック・ホワイトシェラック・オレンジシェラック・B72（いずれも 10% 溶液）をそれぞれ塗布したもの。
テストの目的	ワニスがどのように溶解するか確認するため
使用材料 調整方法	イオン交換水 1.5 mL + pH 5.5 クエン酸 1 mL + キサンタンガム 1 mL + pH 5.5 MES 緩衝原液 1 mL + ベンジルアルコール 0.5 mL
テスト方法	筆で洗浄した後、調整水で湿らせた綿棒でふき取った。
所見	ダンマルワニスとマスチックのみテストした。どちらも効果があった。

補足：【講義】図 2-40、図 2-50, 51、図 5-16~35 を参照。



写真 61 左からダンマル・マスチック・ホワイトシェラック・オレンジシェラック・B72



写真 62 テスト後

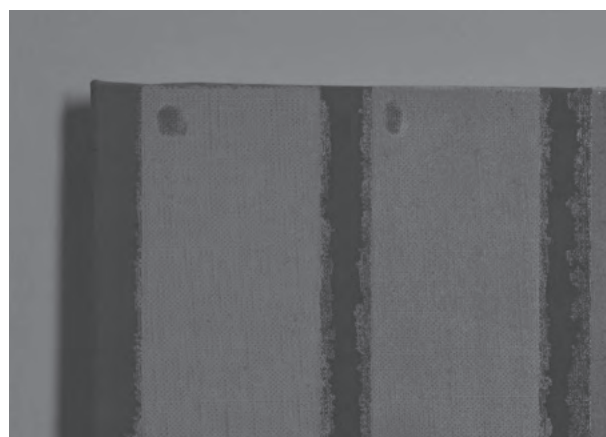


写真 63 テスト後（紫外線蛍光下）

3-4. ブロンズ

実習記録

参加者名：橋本 志保、Cindy Lau、鷺ノ谷 一平

材質	ブロンズ
形態	観音立像
寸法	高さ約 40cm 幅約 15cm 奥行約 13cm
年代	20 世紀あるいは近現代
保存状態	緑青色を呈するブロンズ錆が天衣右下に生じており（80% 程度の腐食）、左肘内側には斑点状の錆、また蓮華座上にもわずかに斑点上の錆がみられる。
テストの目的	ブロンズ錆の除去と安定化
使用材料 調整方法	1 mL pH 8.5 Bicine pH 緩衝原液、1 mL DTPA @ pH 8.5 DTPA 濃縮原液、3 mL イオン交換水+ 221 ゲルシート エタノール（すすぎ洗浄用）
テスト方法	筆で洗浄した後、調整水で湿らせた綿棒でふき取った。
所見	<p>1. MCP 溶液を綿棒で直接塗布した場合 軽度の腐食は綿棒で簡単に除去することができた。ゲルの効果というよりは、物理的に除去できた印象がある。強固な腐食は除去できなかった。</p> <p>2. ゲル塗布 5 分後は若干の効果がみられ、ゲル塗布 15 分後（2 回目）は改善するも腐食が残った。さらに一晩放置後（3 回目）、腐食部分が大幅に軟化していることが確認できた。表面は平滑になったように見受けられるものの、腐食層が残っている。以上より、溶液を浸したシートを放置する時間が長い程汚れの除去が可能と思われた。また長い時間放置したものの方が、すすぎ洗浄の際により軽い力で粒子状に発生している緑青を除去することができた。</p> <p>なお、ベンゾトリアゾールによるブロンズ腐食およびコーティングの機械的除去に比べ、MCP 法は、より制御され、より少ない損傷に抑えられると思われる。腐食を除去する際に誤って表面を傷つけないように、正確な技術と注意が必要であった。しかしながら、表面にはまだ緑味がかかった腐食層が残っており、作業にも機械的洗浄よりもはるかに長い時間を要した。</p>

補足：【講義】図 1-87~91、【実践】2-5. 錆除去剤を参照。



写真 64 上記溶液を 221 ゲルシートに浸したものを、ブロンズ病がみられる箇所に 24 時間おいた状態

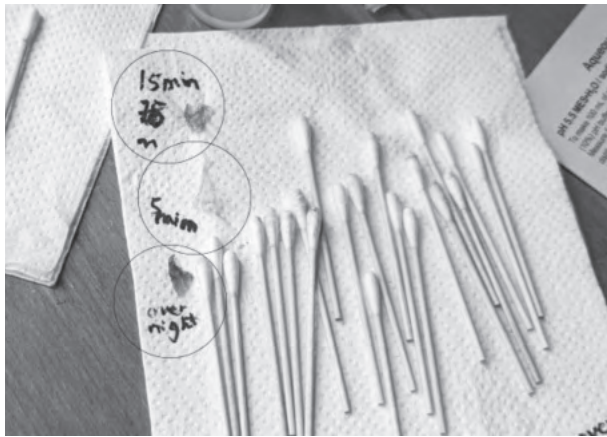


写真 65 除去したゲル。上から 15 分置いたもの、5 分置いたもの、24 時間おいたもの。置いた時間が長いものほどよく緑青の色がゲルに付着している



写真 66 エタノールを含ませた綿棒を使用し、ゲルをおいていた箇所を洗浄する



写真 67, 68 ゲル使用前(左)、ゲル処置および洗浄後(右)の比較。ゲル処置および洗浄後は、色が若干薄くなり、粒子状に発生した緑青が少なくなっていることがわかる。

実習記録

参加者名：橋本 志保、Cindy Lau、鷺ノ谷 一平

材質	銅製容器
形態	蓋付き容器、ベテルボックス
寸法	高さ 4.3 幅 6.7cm 奥行 4.3cm
年代	20 世紀初頭
保存状態	容器側面に残存付着している石灰に、緑青錆がしみ込んでいる状態。
テストの目的	ブロンズ錆の除去と安定化
使用材料 調整方法	① pH 5.5DTPA + 硫酸ナトリウム (Na ₂ SO ₄) + イオン交換水 + 水酸化ナトリウム (NaOH) 10% (石膏用クリーニング溶液) ② pH 8.5EDTA + 1 mL 緩衝原液 + 2 mL イオン交換水 221 ゲルシート、エタノール (洗浄用)
テスト方法	以下 1 から 3 の順にテストした。なお、石膏用のクリーニング溶液は講師から教示いただいた調整方法。 1. ①を綿棒に含ませ表面をローリングさせた。 2. ②を綿棒に含ませ表面をローリングさせた。 3. ①を含ませた 221 ゲルシートを表面に置いて 15 分間放置後 (1 回目)、更なる洗浄を期待して、追加で 30 分放置した (2 回目)。いずれもラップフィルムでオブジェクト全体を覆って溶媒の揮発を遅らせた。テスト後には、シートが接触した全ての部分をエタノールでクリーニングした。
所見	まずは石膏用のクリーニング溶液①を含ませた綿棒で表面をローリングしてみたが、僅かに青色が綿棒に付着するのみで、効果的とはいえなかった。次に、左のブロンズ製観音立像に使用した溶液②を含ませた綿棒で表面をローリングしてみた。こちらも効果的ではなかったことから、221 ゲルシートを使用して改めて①をテストすることとした (テスト方法 3)。テスト方法 3 では 15 分、30 分放置後ともに 221 ゲルシートが青色に染まり、計 45 分シートを放置した後にはテスト箇所表面の緑青色が軽減された。また、221 シートを除去して表面を綿棒でローリングしたところ、茶褐色の汚れと思われるものが綿棒に付着してきた。以上より、今回のテストでは石膏用クリーニング溶液①に浸した 221 ゲルシートを使用する方法が最も効果的だとわかった。 なお、①②いずれも効果的なクリーニング能力は期待できなかったが、少なくとも①は左のブロンズに使用した pH 8.5DTPA 溶液に比べるとより効果があったことを補足しておく。

補足：①の調整方法は【実践】2-1-a. pH 緩衝液 pH 5.5 MES・H₂O / 水酸化ナトリウム (10% 水溶液) pH 緩衝原液を参照。

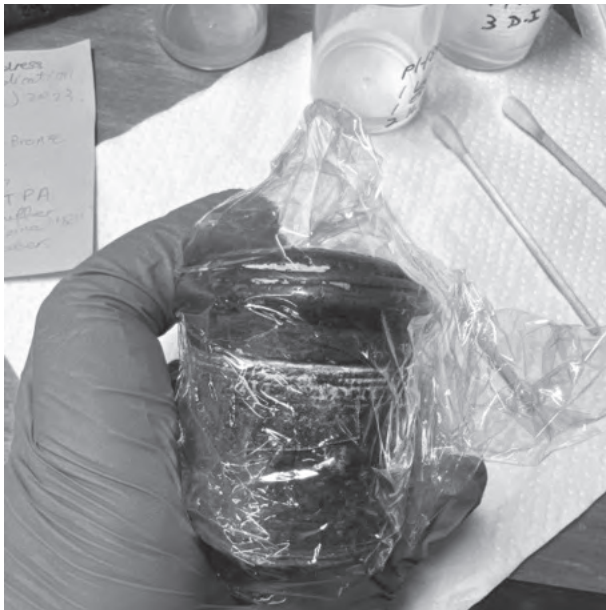


写真 69 221 ゲルシートを置いて、溶剤の揮発を遅らせるためにラップフィルムで覆った様子

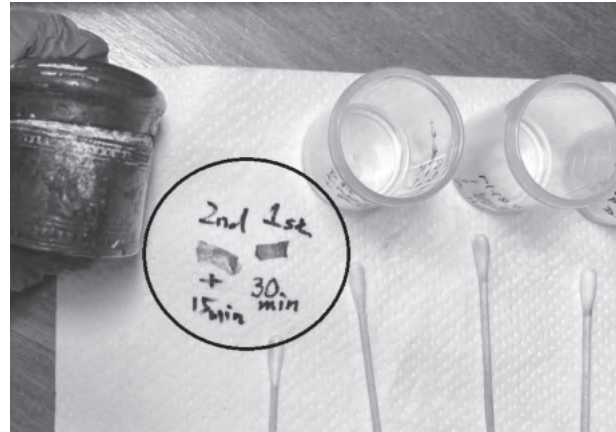



写真 70 テスト後の 221 ゲルシート (○の中の左は 15 分放置後、右は同部分を対象に追加で 30 分放置した後のシート)



写真 71 221 ゲルシート 30 分放置後 (③)、綿棒で表面の汚れを除去している様子。綿棒が茶褐色に染まった



写真 72,73 右は①テスト後、左は③テスト後 (③テスト後は、中央部分の緑青が薄くなった。)

材質	石膏
形態	テストピース
寸法	
年代	
保存状態	黒い石炭ススが付着 焼石膏に蒸気機関車の石炭煤が付着した状況を再現
テストの目的	蒸気機関車の石炭煤の除去
使用材料 調整方法	<ul style="list-style-type: none"> • DTPA 溶液 pH 5.5 (石膏用クリーニング溶液) DTPA 9.83 g + 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 3.55 g + イオン交換水 + 水酸化ナトリウム溶液 (NaOH) 10% → pH 5.5 約 100 mL • pH 5.5 調整水 • 221 ゲルシート → 石膏は綿棒で表面を撫でることができないため、221 ゲルシートを用いた。
テスト方法	<p>次の2種類の方法をテストした。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 調整水 pH 5.5 に浸した 221 ゲルシートをクリーニング対象部分に置き、5 分間放置した後にシートを除去した。 2. 石膏用 クリーニング溶液に浸した 221 ゲルシートをクリーニング対象部分に置き、5 分間放置した後にシートを除去して同 pH の調整水を含ませた 221 ゲルシートで同部分の表面をすすぎ洗浄した。
所見	<p>石膏の表面は綿棒などでぬぐうと傷が入るため、221 ゲルシートは大変有効であった。 また、調整水のみ（テスト方法 1）でも汚れの動きがあったが、石膏用 DTPA クリーニング溶液の方が 221 シートが接触した面の範囲で汚れが均一に除去できた。</p> <div style="display: flex; align-items: flex-start;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>←テスト方法 1 pH 5.5 調整水 + 221 ゲルシート ※シートが途中で割けてしまった（厚さなど調整の必要あり）</p> <p>←テスト方法 2 石膏用 DTPA クリーニング溶液 pH 5.5 + 221 ゲルシート</p> </div> </div>

補足：使用した石膏用クリーニング溶液は、午後実習時に講師より教授いただいた調整方法に則って作成したものである。

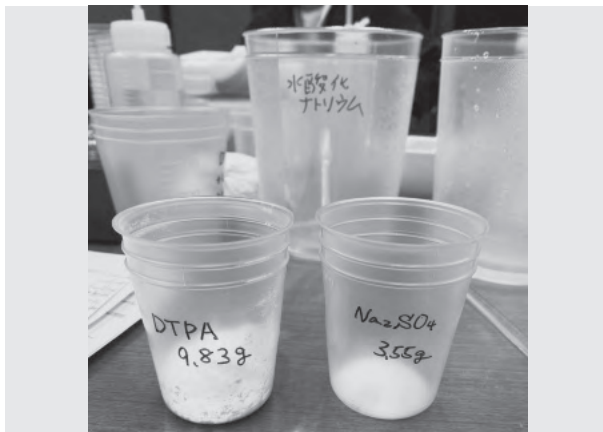


写真 74 使用した DTPA と硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)



写真 75 溶液の作成



写真76 石膏用 DTPA 溶液とテストピース



写真77 乾燥後の221ゲルシート

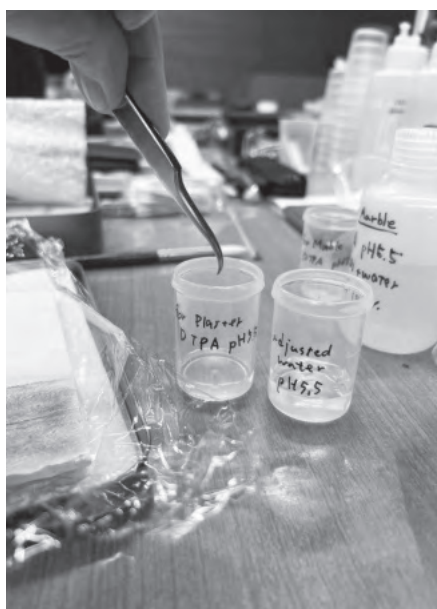


写真78 溶液へ221ゲルシートを浸す



写真79 溶液に浸した221ゲルシートを置く

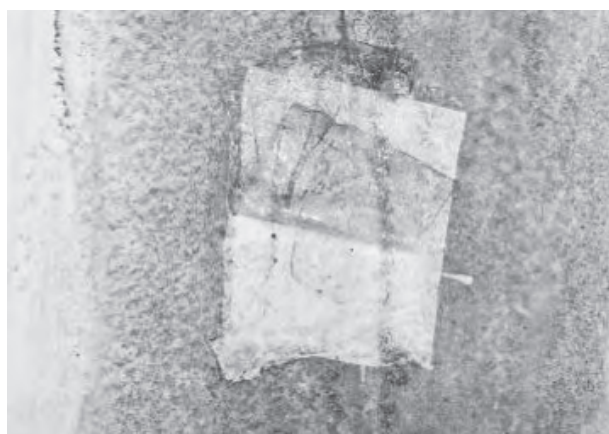


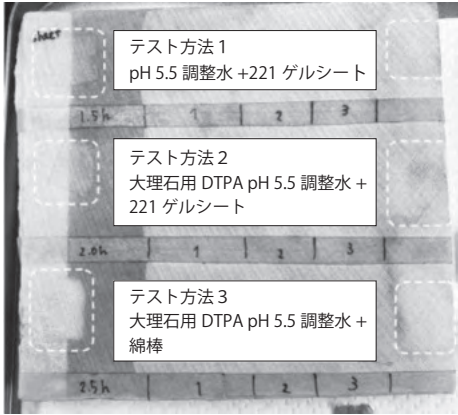
写真80 5分放置後に221ゲルシートをめくった時の状況(テスト方法2)



写真81 クリーニング及びびすぎ洗浄後(テスト方法2)

実習記録

参加者名：野中 昭美

材質	大理石
形態	テストピース
寸法	
年代	
保存状態	<ul style="list-style-type: none"> ・大理石切削面（研磨無し）に土汚れを再現し、一部 Agar ゲルをパックした後のサンプル ・大理石切削面（研磨無し）に蒸気機関車の石炭煤が付着した状況を再現
テストの目的	<ul style="list-style-type: none"> ・土汚れの除去 ・蒸気機関車の石炭煤の除去
使用材料 調整方法	<ul style="list-style-type: none"> ・DTPA 溶液 pH 5.5（大理石用クリーニング溶液） DTPA 9.83 g + 炭酸カルシウム (CaCO₃) 2.5 g + イオン交換水 + 水酸化ナトリウム溶液 (NaOH) 10% → pH 5.5 約 100ml ・pH 5.5 調整水 ・221 ゲルシート ・綿棒
テスト方法	<p>次の3種類の方法をテストした。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. pH 5.5 調整水に浸した 221 ゲルシートをクリーニング対象部分に置き、5分間放置した後にシートを除去した。 2. 大理石用クリーニング溶液に浸した 221 ゲルシートをクリーニング対象部分に置き、5分間放置した後にシートを除去して同 pH の調整水で同部分の表面をすすぎ洗浄した。 3. 大理石用クリーニング溶液を含ませた綿棒で対象部分の表面をローリングした。その後、同 pH の調整水で同部分の表面をすすぎ洗浄した。
所見	<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>※左画像は土汚れを再現したサンプル</p> <p>調整水のみでも汚れに対する作用が見られたが、DTPA を含んだ溶液の方が 221 ゲルシートが接触した面の範囲で汚れが均一に除去できた。また、綿棒に溶液をつけて、ローリングで汚れの除去を試みた。221 ゲルシートよりも汚れが除去できた。</p> </div> </div>

補足：使用した大理石用クリーニング溶液は、午後実習時に講師より教授いただいた調整方法に則って作成したものである。

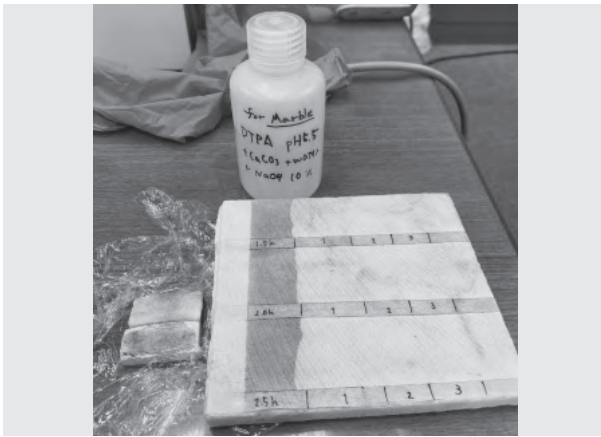


写真 82 溶液とテストピース



写真 83 221 ゲルシートを溶液に浸す様子

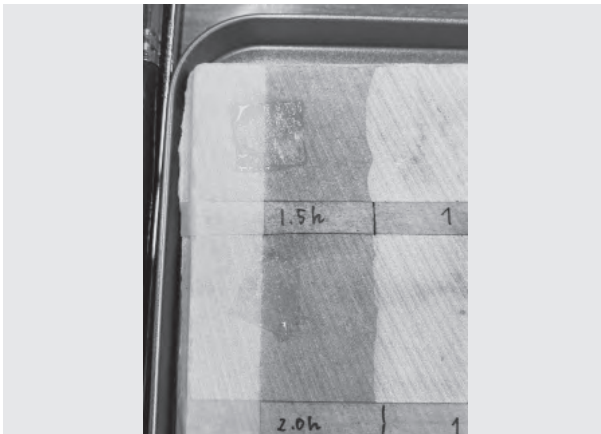


写真 84 左の泥汚れ部へ各溶液を浸した 221 ゲルシートを置いた様子

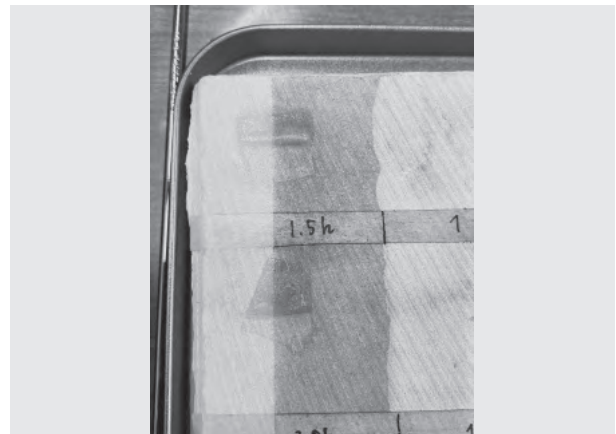


写真 85 写真 84 のシートを半分返し汚れの除去状態をみた状況

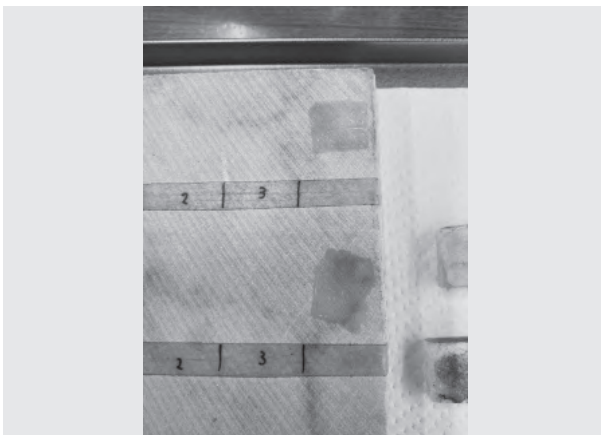


写真 86 右の汚れ部へ各溶液を浸した 221 ゲルシートを置いた様子

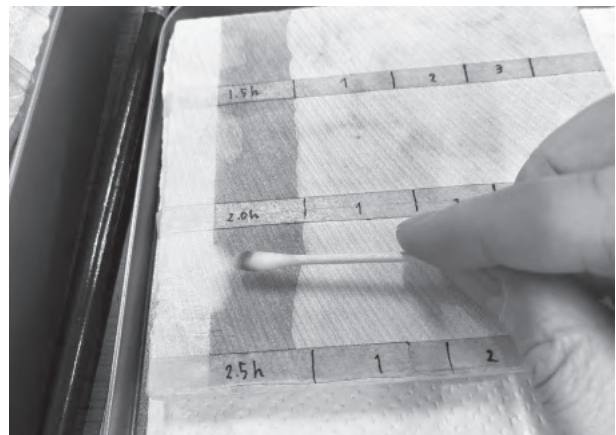


写真 87 溶液を含ませた綿棒でのクリーニング



写真 88 石炭煤が付着したテストピース



写真 89 写真 88 のクリーニング及びすすぎ洗浄後（上下いずれも左：綿棒でのみクリーニング、右：溶液+221 ゲルシート使用）

3-6. 木彫漆箔

実習記録

参加者名：高橋 香里、多田 牧央

材質	木造漆箔	
形態	仏像の前腕部脱落材（仏像の腕の一部）	
寸法	長さ約 130mm、肘側直径約 50mm、手首側直径約 30mm (30mmの面に刻苧漆附着)	
年代	江戸後期か？（1800年代？）	
保存状態	金箔上に褐色汚損（主に煤）、金箔剥離・剥落	
テストの目的	褐色汚損物質の軽減。ただし仏像として完全な汚損除去を望まない。ある程度経年の風合を残したクリーニングを目指す。	
使用材料調整方法	pH 7.5 緩衝原液、pH 7.5 DTPA 濃縮原液、イオン交換水、KSG-350Z、シクロメチコン D5、ベンジルアルコール	
テスト方法	以下①から④の組み合わせでクリーニングのテストを試みた。①②は綿棒で各 5 回転がし、③④に関しては、各材料を混ぜ合わせ、エマルジョンにして筆で塗布したのちに、シクロメチコン D5 を含ませた綿棒でぬぐった。 ① イオン交換水 ② シクロメチコン D5 ③ pH 7.5 緩衝原液 1 mL、pH 7.5 DTPA 濃縮原液 1 mL、イオン交換水 3 mL、KSG-350Z 5 g、シクロメチコン D5 5 g →シクロメチコン D5 によりクリーニング剤の除去 ④③にベンジルアルコール 2 ml 添加→シクロメチコン D5 によりクリーニング剤の除去	
所見	①と②はクリーニング効果が低いということがわかった。 また、③と④は一定のクリーニング効果が認められた。③④を同程度の汚れの箇所に塗布し、汚れの取れ具合を比較したところ、両方とも筆を動かすだけで表面の汚れが取れた。④の方がより汚れが取れたが、現実的には①の方が好まれそうである（審美的に）。金箔表面のツヤに関して①の方が適度である。	

補足：【講義】図 5-39~53 を参照。



写真 90 クリーニング試験の様子



写真 91 クリーニング試験の様子



写真 92 クリーニング試験結果（上の付箋が④、下の付箋が③を示す。）

【資 料】

文化財修復処置に関するワークショップ
ーモジュラー・クリーニング・プログラムの利用についてー
Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Modular Cleaning Program Workshop -

本報告書のP.156~229はインターネット公開をしておりません。

2. ワークショップ概要

「モジュラー・クリーニング・プログラム：4日間にわたる研修の第一印象とその後の導入について」（和訳）

クリスティーヌ・スロットヴェド・キンブリエル
ジェニー・ローズ

原著：Christine Slottved Kimbriel and Jenny Rose, The Modular Cleaning Program: First Impressions from a Four-day Course and Subsequent Implementation, The Picture Restorer, Issue 50 Spring 2017

<https://www.bapcr.org.uk/product/tpr50-spring-2017/>

再録：WAAC Newsletter. 39:2. pp. 22- 28, 2017

https://www.waac-us.org/_files/ugd/d3b1ca_39c1ac3e4e7249c7abaa38547a95f419.pdf

本文中のカッコ [] 内は訳注。

はじめに

2016年9月20～23日、著者らは、フリーランスの保存修復家クリス・スタヴロウディス Chris Stavroudis とニナ・ロスウェル Nina Roth-Wells がランダー・コンサベーションセンター Lunder Conservation Center（スミソニアン・アメリカ美術館、ワシントン）で開催したモジュラー・クリーニング・プログラムの4日間のワークショップに参加した。この研修では、講義や実習を通して、様々な分野から成る14名の保存修復家にモジュラー・クリーニング・プログラム（MCP）が紹介された。参加者は全員、各自の業務で引き続き試用できるよう、今回調整したクリーニング水溶液一式を持ち帰った。

MCPは米国の専門家たちの間ですでに一定の支持者がおり、このワークショップも募集定員に対して2倍の応募があったが、英国の保存修復家にはまだ日常業務にMCPを採用していない人が多い印象がある。そこで本稿では、MCPについて簡潔に紹介してMCPに対する第一印象を述べ、ワークショップ終了後にソフトウェアおよびクリーニングシステムを実際に使用した事例研究2件を紹介する。また、MCPがいかにして我々の通常の保存修復業務を向上させられるのか、著者らの考えを論じる¹。

MCPとは？

モジュラー・クリーニング・プログラムは、クリーニングテストを容易に進めることを目的に、FileMaker Proを使い開発されたデータベースを拠り所とし、あらかじめ調整した様々なテスト水溶液を用いて画面のクリーニングを行うための秩序的な手法である。さらに、原液の耐用期間は数ヵ月、あるいは数年に及ぶように設計されているため、テスト溶液の混合を毎回最初から行う時間を費やさずに済む。この手法は、近現代絵画の表面の埃や固着した汚れの問題に対処するのに特に適している。

WAAC Newsletter は、長年にわたりモジュラー・クリーニング・プログラムの開発の歩みを詳しく取り上げてきた。間違いがなければ MCP に関する最新の論文は、Nicholas Dorman による The CAPS 3 London Workshop: A Space-time Continuum of pH and Conductivity と、Chris Stavroudis による More from CAPS 3: Surfactants, Silicone-based Solvents, and Microemulsions（34 巻 3 号、2012 年 9 月）となる [2017 年時点]。

The Picture Restorer（British Association of Paintings Conservator-Restorers が発刊する雑誌）の 50 号（2017 年春期）に掲載された本稿には、初心者の視点から捉えられた基本原理と最新の展開が記されている。

WAAC Newsletter 編集者（The Picture Restorer に関するお問い合わせは、以下まで：BAPCRsecretary@gmail.com）

開発が始まったのは 2000 年代初めであった。当時、カリフォルニアにおいて個人の絵画保存修復家として活動していたクリス・スタヴロウディスは、リチャード・ウォルバース Richard Wolber が考案したクリーニング技術を体系化する方法として MCP を開発した。リチャード・ウォルバースや当時ゲティ保存研究所の絵画保存修復研修生であったティアナ・ドハティ Tiarna Doherty から助言や協力を受け、2003 年、Verband der Restauratoren にて行われたシンポジウム「表面クリーニング材料と方法 (Surface Cleaning – Materials and Methods)」の場で、モジュラー・クリーニング・プログラム (MCP) の最初のバージョンが紹介された。その後まもなく、溶媒と溶媒型ゲルが MCP に追加された。

最新バージョンが発表されたのは 2009 年であった。エマルションを組み込んださらに新しいバージョンのソフトウェアの発表も、近く予定されている [2017 年当時]。MCP ソフトウェアは、保存修復に携わる幅広い人たちが無料で利用することができ、CoOL ウェブサイト [<https://cool.culturalheritage.org/>] か

らダウンロード可能である。[訳注：2024年7月より <https://modularcleaningprogram.com/> からダウンロード可能。]

モジュラー・クリーニング・プログラムは、リチャード・ウォルバースが取り組む近代絵具の塗膜に対する水溶液を用いたクリーニングに関する研究結果を反映し、絶えず更新されている。ゲティ保存研究所が主催するアクリル絵画表面のクリーニングに関する先端的な研究プロジェクト（Cleaning of Acrylic Painted Surface / CAPS）は、2009年に最初の会合を開き、それ以来、米国、英国、カナダ、オーストラリアで6回のワークショップを開催してきた。

MCPでは、水溶液によるクリーニングシステムを用い、その溶解度を上げながらテストを容易に進めることができる。この水溶液によるクリーニングテストでは、クリーニング作用に影響を及ぼしたり寄与したりする成分を最大5種類まで混ぜることができる。MCPは、アクリル絵具についてはpH 5.0～6.5の範囲内、伝統的な[油彩]絵具についてはpH 5.5～8.5の範囲内で溶液の配合を算出し、さらに溶液は、適切な導電率となるように調節される。このように、MCPは、水溶液によるシステムが画面上の不要物質に作用すると同時に、塗膜の膨張が最小限となるように設計されている。

テスト水溶液を一式揃えれば、程度の差はあれ絵画の表面に固着した様々な組成の軽い汚れから頑固な汚れまでを除去するための最適な水溶液システムを、論理的かつ驚くほど迅速に特定することができる。しかし、経年劣化したワニス溶解させるためにより強力な溶液も使用可能であり、スタヴロウディス自身の経験上、段階的に調節を行うことにより層を「解くこと」が可能となる。

MCPの水溶液システムを構成する5種類の独立構成要素

MCPのテスト溶液は、互いに異なる成分を持つ最大5種類の5 mL水性混合液から成る。原則として、混合液の複雑さによって5分の1以上が脱イオン水となる。各成分（水以外）の割合が、いずれも5分の1を超えてはならない点は重要である。使用成分が5種類未満の場合には、不足を補うために脱イオン水を使用する。そして、各成分の濃度は、画面に使用する際は原液濃縮液から十分に希釈する。以下に、水溶液クリーニングセットの各成分を紹介する。

pHおよび導電率を調整した水

この調整水は、5成分のうちの一つではないが必須である。pH 5.0～8.5のpH調整水を調製するために、水酸化アンモニウムおよび酢酸が使用される。素晴らしい点は、水、極めて低濃度の水酸化アンモニウムおよび酢酸は、いずれも残留せずに蒸発することである。調整水は、[クリーニング後にクリーニング溶液を除去するための重要なすすぎ洗浄溶液（clearance solution）として欠かせない。

NH_3OH と CH_3COOH の混合液は、酸性範囲（pH 3.8～5.6）とアルカリ性範囲（pH 8.3～10.1）では緩衝液として働くが、

それらの範囲の間、すなわちpH 5.6～8.3では緩衝液としては働かない。しかし、pH調整水は、単独でクリーニングに使用すると、クリーニング処置の間に取り込まれたイオン性物質によってpHが激変した場合には緩衝液として作用し始め、クリーニング溶液中のpHの急激な変化を抑制する。

ワークショップで配られた調整水の調製方法は、望ましい導電率（1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ または6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）を得ることも目的としており、導電率計があれば、導電率を正確に調節することができる。しかし、スタヴロウディスは、導電率よりもpHが正確でないことの方を気にしており、pHメータは絶対に必要であるが導電率計は必須ではないと感じている。

pH緩衝液

MCPの緩衝液は、5 mLのテスト溶液を調製する際に最初に入れる成分である。画面のクリーニングに使用する綿棒に付着した物質は、水溶液のクリーニングシステムに新たなイオンを加えることになり、それによってpHが変化する可能性があるが、この緩衝液はpHを安定した状態に維持する。これにより綿棒が画面から離されるまで、綿棒に含まれるクリーニング溶液は安定した状態で維持され、1本の綿棒を使用している間にクリーニング作用に変化が生じることを回避できる。

MCPでは5.0～8.5の範囲内の望ましいpHを維持するために生化学業界の酸緩衝液およびアミン緩衝液を使用しており、これらの緩衝液は同等のpH調整水で除去する必要がある。絵具の塗膜の膨張を制御することを目的としたこれらの緩衝システムには、キレート剤および界面活性剤を強さおよび親和性の低い順に加えることができる。



不十分な量の10% NaOH溶液を加え、pHが8.5となった場合のデオキシコル酸の特異な形状を実際に見せるスタヴロウディスの様子

キレート剤

これらのシステムでキレート剤を使用する上で重要な点は、時間が経過した汚れは金属イオンと結びついて表面に固着しており、その金属イオンは通常は周囲の環境から付着することだが、場合によっては絵具層から移動している可能性もある。

9月のワークショップで作成した水溶液クリーニングセットに含まれる3つのキレート剤のうち、2つはクエン酸とEDTA（エチレンジアミン四酢酸）であった。これらは著者らの間ではよく知られているキレート剤であるが、EDTAは金属イオンに対する親和性が強く、水を用いたクリーニングシステムに金属イオンを封鎖できるため、特にワニスが塗られていない画面では、使用の際には十分に注意する必要がある。EDTAと似ているが理論上はEDTAよりはるかに強いキレート剤であるDTPA（ジエチレントリアミン五酢酸）も、キレート剤として挙げられていた。

スタヴロウディスからの有益な助言は、キレート剤を使用する上で覚えておく価値がある。すなわち、キレート化が単に汚れをそのままの状態を持ち上げるわけではないということだ。キレート剤はそれが封鎖する金属イオンと新たな錯体を形成し、その錯体は元の状態の汚れと異なる色を呈する可能性もある。つまり、綿棒で取り除かれた物質は予想とは異なる外観を示すかもしれない。その物質は綿棒に付着しているときには、画面に付着していたときほど「汚れている」ようには見えないかもしれない。

界面活性剤

MCPには、「似たもの同士はよく溶ける（like dissolves like）」の原理を利用して様々な非イオン性および陰イオン性界面活性剤が使用されている。親水基と疎水基の両方を持つ分子である界面活性剤は、脂汚れ、固着した汚れ、そして表面保護剤に見受けられる酸化した樹脂を（分子的に）包み込んで除去するのに有用である。

クリーニングシステムに用いる界面活性剤の選択には、CMC（臨界ミセル濃度）、水への溶解性、pHに対する感受性、HLB（親水性-親油性バランス）などの様々な要素を考慮する。HLB値が高いほど分散性が良好であり、これは界面活性剤の強さにおおむね相当する。たとえば、ラウリル硫酸ナトリウムはHLB値が40と極めて高いため、とても「強力な」界面活性剤であり、多数の市販石鹸およびシャンプー製品に使用されている（ただし、MCPには使用されていない）。

MCPは、使用者に界面活性剤の適合性、分量および濃度について教えてくれる。現代の絵具には、HLB値が約13の界面活性剤がその製造に用いられることが多いことは覚えておいた方がよい²。

特定の界面活性剤は、特定の物質を標的とするのに有用である。たとえば、Maypon® 4C（HLB値不明）（ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム）はコラーゲンを標的とし、Brij® S 100（HLB値18.8）（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）は脂肪物質を引き上げる。ただし、スミソニアン・アメリカン美術館におけ

るワークショップにおいて挙げられたすべての界面活性剤が、現在欧州で入手可能なわけではない。

特に興味深い界面活性剤はPluronic® F-127（HLB値22）であり、Poloxamer 407とも呼ばれている。これは、洗口液製品によく使用されており、1本の長いプロポキシレート鎖が2本の長いエトキシレート鎖に挟まれたブロック共重合体である。エトキシレート鎖とプロポキシレート鎖の両方が時間とともに分解し、界面活性剤が完全に揮発するため、保存修復分野でとても有望視されている界面活性剤である（ただし、クリーニング直後に画面にワニス塗られると、揮発に影響が生じる可能性がある）。

興味深いことに、ワークショップで行ったテストにおいて、ある界面活性剤を追加するとクリーニングシステムの効果が低減することが判明したのに対し、別の界面活性剤はクリーニング効果を向上させた。界面活性剤の選択肢の1つはデオキシコール酸ナトリウム（HLB値17.6）であり、これは経年した樹脂層に効果があると考えられ、多くの絵画保存修復家に馴染みのあるデオキシコール樹脂石鹸[レジソープ (resin soap)] に使用されている。他の樹脂石鹸[レジソープ (resin soap)]と同様、これはpHが高い場合にのみ作用する。すなわち、MCPにおいては、pH 8.5の溶液のみで使用可能であるということである。

クリーニング処置に使用される界面活性剤は著者が本来よく知っている物質ではなく、上記の多くの様々なパラメータによって、界面活性剤を安全に組み入れることが困難となる可能性がある。すなわち、本当に必要な量以上の界面活性剤を使用せずにCMC値を上回るためには濃度をどうすべきか？特定のpHではどの界面活性剤が作用するか？界面活性剤の強さや溶解性は？界面活性剤を除去する最善の方法は？

これはMCPソフトウェアが特に役に立つ場面である。なぜなら、MCPは濃度の計算を行い、使いたいその他の成分と試せる界面活性剤の選択肢を提示してくれるからである。いずれの場合でも（MCPで扱う水溶液に関して）、pH調整水を用いて除去することができ、界面活性剤は実際に可溶で除去可能であると信じてよい。

ゲル化剤

MCPの水溶液クリーニングシステムの配合の最終段階は、ゲル化の選択である。繰り返しになるが、MCPでは様々なメチルセルロース系増粘剤やCarbopols®などの複数の選択肢を使用することができる。新たな材料として、Pemulen™ TR-2およびキサンタンガム（近年、リチャード・ウォルバースが保存修復分野に導入した）には、水溶液クリーニングシステムの懸濁液を作る能力に加え、天然のエマルションを形成する特性がある。

キサンタンガムは、水に溶解するとともに小さいセルロース主鎖を持つ天然多糖類である。MCPで使用するpHの範囲内では安定しており、クリーニング溶液と容易に混合することができ、そのチキソトロピック特性は画面でクリーニング溶液が垂れてしまう不便を生じさせないことから、原液ゲルの調製に役立つ。化粧品

用のキサンタンガムはさらに非常に透明で、低極性の溶媒、油汚れ、粒子汚れなど低極性の物質を最大20%まで懸濁するエマルジョン形成特性を有する。

欠点としては、生物学的増殖を生じやすいため、防腐剤を添加する必要がある（たとえば、Germaben™ IIは透明で粘性のある液体で、プロピレングリコール、プロピルパラベン、メチルパラベンおよびジアゾリジニル尿素を含有する）³。Pemulen™ TR-2は、ほとんどのCarbopols®と同様にポリアクリレートであるが、エマルジョンを形成する特性を有するように改変されている。しかしながら、キサンタンガムよりもpHに対する感受性が高く、MCPのクリーニングシステムに含まれる他の成分で希釈して使用する原液ゲルに調製するのに適していない。なぜなら、5%の原液濃度では固すぎて機能しないからである。

MCPの使用に欠かせない機器は何か？

特定のpHを確保することがMCPでは非常に重要であるため、最初に原液およびpH調整水を調製するためにはpHメータが必須の機器となる。

ワークショップで調製したキレート液の一部は、確かに正しく調製するのが困難であった。なぜなら、望ましいpHは溶液の緩衝能のちょうど限界値にあり、数滴でも水酸化ナトリウムが多く加わるとpHが大幅に上昇するためである。pH試験紙は正確でないためpHメータの代わりにはならないが、スタヴロウディスは安価なpHメータをオンラインで購入し、必要な場合には代わりに使用することを推奨している。

ワークショップの際に使用したpHメータは、Hanna Instruments HI 98103B Beer pH Testerであった。これは36.95ドルで販売されているが、英国のウェブサイトではさらに安く約10ポンドのpHメータが手に入る⁴。pHメータは、小数点以下2桁を表示できるものがよく、少なくとも2つの標準的なpHで校正（キャリブレーション）が可能なものがよい。pHメータの校正にはpH4、7および10の市販の緩衝液が使用されている。

導電率計は有用であるが、クリーニング溶液の除去に用いる調整水の作り方に従えば望ましい導電率に十分に近づくことができるため、導電率計は必須ではない。ただし、安価な導電率計を購入することもできる。

様々な構成成分を計量する際、小数点以下2桁を表示できる秤が必要であり、ワークショップの際には0.01～200gの範囲で計量できるAmerican Weigh Scale Digital Gram Pocket scaleを使用した。同様の秤は10ポンドもせずにオンラインで購入可能である。

MCP水溶液の保管には、密閉性の高い蓋（ワークショップ助手は、テフロン加工の蓋を推奨した）の付いた125 mLボトルが多数必要になる。ワークショップ参加者は、MCPソフトウェアから印刷したラベルをしっかりと貼付し、ボトル約40本を自宅に持ち帰った。

MCPには、上記の液状または粉末状の各種化学薬品が必要と

なる。絵画保存修復の現場で取り揃えている化学薬品に含まれるものもあれば、そうでないものもある。界面活性剤の中には、簡単には入手できないものや、工業用途に適した[大量の]容量のみで取り扱われているものもある。これらの界面活性剤をMCPに取り入れることができたのは、リチャード・ウォルバースが試験して有望性を見出した物質が最近追加されたためであり、その結果、一部の界面活性剤（Ecosurf™ EH-6、Marlipal® 1618/25）およびゲル化剤（“Wetting Agent PM”として販売されているPemulen™ TR-2、およびキサンタンガム）は現在、Kremer Pigmenteで購入可能である（Conservation Support Systemsには現在、モジュラー・クリーニング・ワークショップ材料セクションがあり、Products. Ed.に材料が掲載されている[https://conservationsupportsystems.com/product/category/modular-cleaning-program-workshop]）。

なぜMCPを使用するのか？

MCPソフトウェアの紹介ページにおいて、クリス・スタヴロウディスはこの質問に分かりやすい言葉で回答している。「このソフトウェアは、作業に従事する保存修復家と科学者リチャード・ウォルバースとの間にある概念的な空間を埋めることを目的としている。保存修復家は、ある物質を別の物質から除去する方法を理解している。モジュラー・クリーニング・プログラムは、保存修復家のために「化学する」ように設計されているので、保存修復家が通常用いるものよりも幅広いクリーニングシステムを試すのに便利である。」

モジュラー・クリーニング・ワークショップの特に良い面は、2名の助手がいずれも民間で働く現役の絵画保存修復家であるという点である。著者らはいずれも、リチャード・ウォルバースによる画面の新たなクリーニング方法に関する1週間連続の講座に参加したことがある。しかし、導電率の原理やシリコンを主体とするエマルジョンの調製は論理的かつ実行可能であるように思われるが、修復現場に戻ってみると、多くの新しい材料やパラメータを自信を持ってうまく扱うのは困難であることがわかった。

ウォルバースの講座に参加した他の人々との会話の中で、同様の困難を抱えている様子を何度か耳にしたことがある。講座は素晴らしいが、私たちの大半は繊細な画面に使用する前に、成分や溶液をリチャード・ウォルバースに再確認する必要があると強く感じている！その他の現実的な課題としては、たとえば、HORIBAのpHメータおよび導電率計はそれぞれ数百ポンドという価格であり、これら一連の高額な機材を買い揃えなければならないことである。

MCPワークショップでクリス・スタヴロウディスが様々な構成成分の計量に使用する計測器や秤はこれらよりも大幅に安く、MCPが掲げる理論が実用的な枠組みの中に組み込まれているため、MCPは実用的でワークショップ参加者に親しみやすいものとなっている。

これまでのCAPSおよびウォルバースのワークショップでは、

実際の画面の pH および導電率の測定が重視されていたが、多くの近現代絵画の表面から収集された pH および導電率の情報の累積により、今ではある程度仮説を立てられるようになった。MCP では特定の絵画から実際に測定した pH および導電率を入力することができるが、ワークショップの際には、pH 5～8.5、導電率 1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ または 6,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に合わせた標準的な緩衝液一式を調製した。

油絵具/アクリル絵具の膨張範囲と、それらの代表的な表面導電率に関する基礎知識があれば、保存修復家はこの標準的な緩衝液一式を用いて、比較的安全で膨張しにくいパラメータ内で作業を行うことが可能になる。

MCP ソフトウェアが絵画のクリーニング方法を教えてくれるものではないことを強調しておく必要があるが、MCP があれば、画面の膨張を生じる可能性が最も低いと判断される pH および導電率を維持しつつ、自身の経験・知識に従ってテスト溶液を段階的に強くすることが可能となる。

このコンピュータプログラムがあれば、効果的な混合液の各成分の正確な割合を見つけ出すために計算を行うという実際の細かい作業を省くことができる。また、混合できない材料を除外し、相容れない混合液を調製しないことによって、失敗作の溶液を作らずに済む。

クリーニング溶液の除去については？

MCP の水溶液一式には、絵画保存修復家が通常使用したり試したりしない化合物が多用されている。MCP クリーニング溶液は、その複雑さの度合いによって、pH および導電率を調整するための酸や塩基、キレート剤、界面活性剤およびゲル化剤を含有する可能性があり、これらのいずれも除去しなければならない。しかし、すべての化合物は使用するクリーニング溶液と同じ pH の pH 調整水で除去できるため、除去用の溶液を準備することは難しくはない。

事例研究 1)

ワニスで塗られていない 20 世紀初頭頃の風景画、キャンバスに油彩、表面に汚れの蓄積あり

ハミルトン・カー研究所 Hamilton Kerr Institute は、近くにあるサフロン・ウォルデン美術館 Saffron Walden Museum から寄付、売却された絵画（作者不明）を数点所有している。これらの絵画の表面は、いずれも手垢や汚れがかなり蓄積しており、MCP 水溶液によるクリーニングの候補として理想的である。

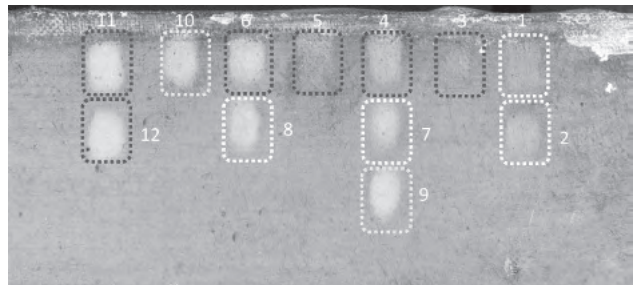
最初に脱イオン水と唾液で表面のクリーニングテストを行ったところ、汚れの除去にはほとんど効果はなかったが、唾液の方が水よりも顕著に効果が高かった。

pH 5.5 および 7.5 の緩衝液は、汚れの層に対してどちらもほとんど効果を示さなかったが、pH 6.5 および 8.5 の緩衝液はいずれも中程度～十分なクリーニング力を示した⁵。低い方の pH (6.5) は汚れの層に対する効果が pH 8.5 と同程度であるように思われ、

また理論上では塗料は pH が低いほど膨張する可能性が低いいため、その後のテストにはこの低い方の pH を用いた。

理論上、MCP における次の手順は、pH 6.5 の緩衝液にキレート剤を追加することであった。今回のワークショップで使用した一連の水溶液の中で最も弱いキレート剤であるクエン酸ナトリウム⁶を最初にテストしたところ、クリーニング効果がさらに向上し大部分の汚れが除去できたが、絵具の筆致の溝に汚れがある程度残っていた。

ワークショップで調製した溶液一式の中で、続いて試すキレート剤は EDTA である。しかし、これは必ずしもあらゆる絵画保存修復家が選択するキレート剤ではない。MCP ソフトウェアでは、自分独自の溶液一式を作成することができ、加える成分に基づいて、プログラムは溶液の強さを段階的に上げるための選択肢をその一式の中から提案する。



- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| 1 脱イオン水 | 7 pH 6.5 の緩衝液 (1:4) |
| 2 唾液 | 8 pH 8.5 の緩衝液 (1:4) |
| 3 pH 5.5 の緩衝液 (未希釈) | 9 pH 6.5 の緩衝液、EDTA |
| 4 pH 6.5 の緩衝液 (未希釈) | 10 pH 6.5 の緩衝液、クエン酸 |
| 5 pH 7.5 の緩衝液 (未希釈) | 11 pH 6.5 の緩衝液、EDTA、Maypon |
| 6 pH 8.5 の緩衝液 (未希釈) | 12 pH 6.5 の緩衝液、EDTA、Ethofat |

このクリーニングテストでは、クエン酸を EDTA に交換した結果、優れたクリーニング結果が得られたが、実験目的でシステムに界面活性剤を追加した。Maypon® 4C (ヤシ脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム) を加えたテスト溶液は汚れの除去効果が高いことが明らかになり、Ethofat® 242/25 を加えたテスト溶液も同様であったが、いずれも油絵具に影響を及ぼすと思われ、クリーニング溶液の除去後、先のテストと比較して絵具の光沢がなくなった。この艶消し効果から、界面活性剤は絵具の媒剤に影響を与える可能性があると考えられ、これらの界面活性剤は今回のクリーニング溶液に追加する必要はなく、場合によっては損傷を引き起こす可能性もあると判断された。

事例研究 2)

室内風景、ステーションウィック Steenwyck（作者帰属）、17世紀、個人蔵、板に油彩、経年したワニス層の中におそらく汚れあり

標準的な混合液（エタノールと低極性炭化水素溶媒を1：3の割合で混合）を単独で用いることで、この小さい板絵から上層の経年したワニス層を容易に除去することができた。しかし、さらに古い黄色くなった光沢のない層が残り、極性溶媒の混合液で除去しようとしたが溶解しなかった。

pH 8.5～9のTEA（トリエタノールアミン）を用いて調製したデオキシコール酸樹脂石鹸〔レジンソープ (resin soap)〕（MCPに組み込まれたシステムではない）はほとんど効果がなく、ところどころは除去できたが、表面がやや白濁化した。この現象は、古くなったワニスにある程度の影響を与えた可能性があることを示す。灰色がかった色からは、汚れが中に取り込まれていることが予想されたため、MCP水溶液をテストした。

想定した通り、pH 5.5～8.5の緩衝水はいずれもそれ自体では効果がなかったが、高pH（8.5～9）の樹脂石鹸〔レジンソープ (resin soap)〕がワニス層にわずかに影響を及ぼしたため、クエン酸（キレート特性を理由に）をpH 8.5の緩衝液に加えた。しかし、クリーニング作用は向上しなかった。

EDTAにpH 8.5の緩衝液を加えたところ、灰色の物質が一部明らかに除去されたが、劣化したワニスが残存した。システムにエマルジョン形成特性を与えるためにキサントガムを用いてこの溶液をゲル化したが、効果はなかった。

キサントガムをやめ、次に、EDTAを加えたpH 8.5の緩衝液と合わせてHLB値の高い界面活性剤をテストした。過去に行われた補強処置のため表面に膠が存在する可能性を想定し、Maypon® 4Cをテストした。しかしながら、この界面活性剤は効果がなかった。次いでPluronic® F-127をテストしたが、同様に溶液のクリーニング力は向上しなかった。

汚れを取り込んだ古い樹脂がまだ残っていると仮定し、EDTAにより残存する汚れがキレート化されることを期待して、テスト対象の界面活性剤として最後の成分であるデオキシコール酸ナトリウムをテストした。経年した天然樹脂に対するデオキシコール酸の親和性は広く知られている。

この溶液は極めて優れた効果を発揮し、汚れと樹脂は十分に除去できた。その作用についてさらに明らかにするため、EDTAを除きデオキシコール酸ナトリウムを残した溶液を調製した。これは効果がなく、したがってキレート剤と界面活性剤の複合作用が必要であることが示された。クリーニング溶液はpH 8.5、1,000 μS/cmの調整水で除去された。

MCPの構成成分を徐々に追加し秩序を追って到達するこのクリーニング溶液を使用することの利点は、pHが比較的低く一定している点と、最初にテストしておよその成功が得られたTEA含有の樹脂石鹸〔レジンソープ (resin soap)〕とは異なり、溶媒による膨張作用が起こらない点である。さらに、TEAの除去に比べてMCPの成分の除去は容易であることが明らかになった。

MCPの拡張：溶媒とエマルジョン

スタヴロウディスは、共溶媒（*n*-ブタノール、ベンジルアルコールなど）を少ない割合でクリーニングシステムに加え、同時にキサントガムでその共溶媒の粘性を高める選択肢についても触れた。この場合、添加する溶媒の量は少なく、通常は2%を水溶液システムに溶解させる。キサントガムおよびPemulen™ TR-2はいずれもエマルジョンを形成する特性があるため、MCPのクリーニング水溶液中にすでに存在する水の中に溶媒相を乳化させることが可能である。MCPの水油型マイクロエマルジョンは、適切なpH調整水によって除去可能である。

ワークショップ概要において、水の影響を受けやすい表面をクリーニングする上で有用な材料について説明すると述べた通り、スタヴロウディスはシリコーン系溶媒の使用についても実演した。これがスタヴロウディス自身にとっても極めて関心のある（そして、可能性を秘めた）領域であることは明確であった。それは、シリコーン系溶媒には、極性がとても低く、臭いがほとんどなく、揮発性が100%であり、極性および非極性溶媒に混ぜることができ、比較的安全であるという他にはない特性があるためである。

シリコーン系溶媒は大抵の物質とほぼ全く相互作用を起こさないため、保存修復家がクリーニングシステムを表面に適用する際の疎水性バリアとなる。シリコーンは表面に効果的に広がり、表面を水性成分から保護する（ただし、シリコーンによってクリーニング作用がわずかに妨げられる可能性もある）。シリコーンは、ワニス層を「薄く」するために溶媒に混合することもできる。

ワークショップで実演されたシリコーン溶媒はVelvessil™ Plusであった。これはシリコーンポリエーテル共重合体であり、極めて高粘度のペーストだが、作業可能な状態になるまでシクロメチコンで薄めることができる。これには、pH調整水やキレート剤などのMCPの他の水溶液成分を加えることが可能である。この混合液を注射器から出すと、さらに細かいエマルジョンを得ることができる（保管にも適している）。

今回のワークショップでは、シリコーンの使用についてはそれほど多くの時間が費やされなかったが、シリコーンがスタヴロウディスの今後の研究で大きく取り上げられていくことは間違いないだろう。今回、スタヴロウディスは、ワークショップの参加者には（シリコーンの「べとべとした」感触と際限なく広がる性質に対して、取り扱いの難しさを感じたであろうことは認めながら）シリコーンは使ってみれば使いやすいことを体験してほしいと願っていた。

結論

2017年（予定日：10月9～13日）、クリス・スタヴロウディスによる5日間のMCPワークショップが、ロンドンのInternational Academic Projectsにより開催予定である。本稿が、MCPについてより詳しくなりたい気持ちを掻き立てられれば幸いである。

MCPは、決して初心者向けではないが、年代の新しい繊細な

画面のクリーニングに臨む際に考慮すべき、とても多くの複雑な事項および要素を巧みに取り入れており、古い画面に対しても同じく有効な手段となりうる。ワークショップでの実演の後、ハミルトン・カー研究所では汚れを内含する酸化したワニス層の除去を2回成功させている⁷。

スタヴロウディスは、MCP ソフトウェアは絵画のクリーニングを「どのように」行うのかを教えてくれるものではないことを強調している。しかし、「何を」テストしたいのかを伝えることで、MCP は機能的で安定した溶液の配合を導き、必要な計算を行い時間の節約をしてくれる。この方法は明快で微調整が容易であり、pH および導電率を「安全な」範囲に維持しながら、クリーニングシステムの強さを段階的に高めることができる。

MCP の強みは、全く新しいクリーニングツールを導入することではない。MCP は、CAPS ワークショップで紹介された原理およびアプローチや、リチャード・ウォルパースによる研究成果の実践への適用を大いに助けてくれる点で優れている。これらの知識は複雑で急速に増大するため、MCP が存在しなければ、絵画保存修復の日常業務の中でこれらを理解するのは挑戦的な試みとなるであろう。

註

1. 貴重な助言と説明をいただいたクリス・スタヴロウディスと、スミソニアン・アメリカ美術館、ランダー・コンサヴェーションセンター、およびハミルトン・カー研究所のアミエル・クラーク Amiel Clarke とエマ・ジャンセン Emma Janssen に感謝する。
2. たとえば、最近まで絵具製造や保存修復に使用されていた界面活性剤、Triton™ X-100 の HLB 値は 13.4 である。スタヴロウディスは、保存修復という観点からは HLB は界面活性剤の「強さ」の指標としては実際に不十分であり、他に良い指標がないことを強調している。
3. Germaben® II は欧州ではすぐには入手できない。代わりとして、ハミルトン・カー研究所は現在、国内の化粧品業界で使用されているフェノキシエタノールおよびエチルヘキシルグリセリン含有防腐剤である Plantaserve® E を試験している。
4. ハミルトン・カー研究所は、近年、Selmos High Accuracy Digital pH Meter Pen Water Quality Tester with Large LCD 0-14pH Measurement Range 0.01 Resolution を購入した。これは、pH 4 と pH 7 の校正用粉末 2 セットが付属しており、性能が良い。ただし、Horiba の pH メータよりも pH を約 0.2 ~ 0.4 高く表示する傾向がある。
5. pH の異なる水の効果のテストは、調整水または緩衝液（脱イオン水で濃縮液を希釈して 5 mL のテスト溶液を 1 : 4 で調製）で行うことができる。しかし、緩衝液でのテストの際、調整水での除去が必要なため、調整水を用いて異なる pH でテストを行う方がほぼ間違いなく迅速である。
6. このキレート剤に対するテスト溶液を調製するためには、目的の pH に達するまで水酸化ナトリウム溶液をクエン酸溶液

に加える。pH が 7 を上回るまで上昇したら、溶液にはクエン酸三ナトリウムと過剰量の水酸化ナトリウムが含有されることになる。pH 7 未満の場合、溶液にはクエン酸一ナトリウム、二ナトリウムおよび三ナトリウムが様々な比率で含有されることになる。

7. 最初に成功したクリーニングについては、事例研究 2) で論じている。現在、修復室にあるもう一点の 17 世紀の油彩のキャンバス画にも、溶媒を単独で用いて上層のワニス層の除去に成功した後、やや類似した黄灰色の残留物の層が認められた。執筆時点で、この層は、pH 8.5 の緩衝水、EDTA および Ecosurf™ EH-6 界面活性剤から成る MCP システムで除去に成功しつつある。この例においても、EDTA および界面活性剤のみをテストしても効果は低く、デオキシコール樹脂石鹸 [レジンソープ (resin soap)] も効果はなかった。

参考文献および推奨する文献

- Dorman, N. 2012. 'Conference Review: The Cleaning of Acrylic Paint Surfaces 3 London Workshop - A space-time continuum of pH and conductivity'. WAAC Newsletter, 34(3): 18-23.
- McGlinchy, C. 2002. 'Boundaries of the Teas Solubility Concept'. WAAC Newsletter, 24(2): 17-19.
- Stavroudis, C., Doherty, T., and Wolbers, R. 2005. 'A Novel Approach to Surface Cleaning Using mixtures of concentrated stock solutions and a database to arrive at an optimal cleaning system'. WAAC Newsletter, 27(2). pp. 17- 28.
- Stavroudis, C. and Doherty, T. 2007. 'A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents, Part 1'. WAAC Newsletter, 29(3): 9-15.
- Stavroudis, C. 2006. 'Azeotropes from A to Z'. WAAC Newsletter, 28(2): 14-17.
- Stavroudis, C. 2009. 'Sorting Out Sufactants'. WAAC Newsletter, 31(1): 18-21.
- Stavroudis, C. 2012. 'Pemulen Revised: pHuck the pH Meter'. WAAC Newsletter, 34(2): 19.
- Stavroudis, C. 2012. 'More from CAPS3: Surfactants, Silicone-based Solvents, and Microemulsions'. WAAC Newsletter, 34(3): 24-27.
- Stavroudis, C. 2014. 'Pemulen TR2 - The Once and Future King (of Conservation)'. WAAC Newsletter, 36(2): 10-11.

Various Authors. 2010. 'Pemulen' a set of submissions. WAAC Newsletter, 32(3): 10-16.

Wolbers, R.C., 2000. Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods. London: Archetype Publications.

推奨するビデオ

Getty Conservation Institute videos prepared for the Cleaning Acrylic Paint Surfaces (CAPS) workshops.

Calibrating Conventional pH Meters

<https://www.youtube.com/watch?v=9Ktlz0uw6kw>

Calibrating pH and Conductivity: Horiba Meters

https://www.youtube.com/watch?v=_nx3gNnKsUE

Preparing pH- and Conductivity- Adjusted Water

<https://www.youtube.com/watch?v=hGAUAgnYZjI>

Preparing a Pemulen Gel from MCP and Making an Emulsion

<https://www.youtube.com/watch?v=2O5pYyc45Qo>

Making Agarose Gel and Preparing an Agarose Plug

<https://www.youtube.com/watch?v= SX4n2DO6Lao>

Measuring Surface pH and Conductivity Using Water Drop and Agarose Plug Methods

<https://www.youtube.com/watch?v=bOqZEE7Kb8Y>

Mixing and Using Velvessil Plus

<https://www.youtube.com/watch?v=i6cet8sa-6Y>

Preparing a Dow Mineral Spirits Microemulsion (With Cosurfactants)

<https://www.youtube.com/watch?v=SGkf3i7rnDw>

Preparing a Silicone Microemulsion (With Cosurfactant) – [without cosurfactant]

<https://www.youtube.com/watch?v=xDpwloLqJS>

理論では、理論と実践に違いはない。しかし、実践には、ある。

Jan van de Snepscheut (コンピュータ科学者)

3. 試薬リスト

分類	名称	単位	単価	主な販売元	備考
ゲル	キサンタンガム (高純度)	500 g	€ 21.35	一般的な試薬メーカー・販売代理店から購入可能。	2019年パオロ・クレモネージ氏を講師とした「文化財修復処置に関するワークショップ - ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法-」で準備した Vanzan® NF-C を使用した。高純度であるが国内での流通は無し。輸入する場合 参考価格 (付帯経費込み) : ¥ 30,000 ~ / 500 g
	Agarose LE Benchmark Scientific	25 g	¥11,000		
	Konjac Gum			スタヴロウディス氏持参。AMAZON 等で購入可能。	
	Pemulen™ TR-2			Lubrizol	国内代理店である岩瀬コスファから購入可能。参考価格: ¥16,830 / 1 kg。Kremer Pigmente、国内代理店である株式会社パレットから少量の購入可能。
	KSG-350Z	100 mL	€ 14.16	信越シリコーン	最小販売単位は 1 L。Kremer Pigmente、株式会社パレットから少量の購入可能。
酸	酢酸	1 kg	¥12,200	一般的な試薬メーカー・販売代理店から購入可能。	
	塩酸 (37%)	1 L	¥18,600		劇物指定
	クエン酸	1 kg	¥23,300		
	アンモニア水 (28%)	500 g	¥3,000		10% 以下であれば劇物指定外。濃度に注意。
塩基	トリエタノールアミン (TEA)	500 g	¥14,200		
	水酸化ナトリウム	500 g	¥6,880		劇物指定
界面活性剤	Ecosurf™ EH-9	100 mL	¥7,160	SIGMA-ALDRICH など	
	Ecosurf™ EH-6	100 mL	€ 6.13	Kremer Pigmente	株式会社パレットから購入可能。
	Brij® 30 (ポリエチレングリコールドデシルエーテル)	100 mL	¥7,020		
緩衝剤	エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)	100 g	¥3,560	一般的な試薬メーカー・販売代理店から購入可能。	ナトリウム塩など、類似の試薬に注意。
	ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)		¥32,600		ナトリウム塩など、類似の試薬に注意。
	Bicine	100 g	¥9,000		
	Bis-tris	100 g	¥17,400		
	MES (MES (2-モルホリノエタンスルホン酸))	100 g	¥8,000		
	Tris (2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、トリス塩基とも)	100 g	¥8,900		
樹脂石鹼	deoxycholic acid or sodium deoxycholate	100 g	¥14,000		
その他	Cyclomethicone D5	100 mL	€ 8.03	信越シリコーン など	国内ではシクロペンタシロキサン KF-995 という商標で販売しており、最小販売単位は 1 L ~。Kremer Pigmente、株式会社パレットから少量の購入可能。
	ベンジルアルコール		¥2,500		一般的な試薬メーカー・販売代理店から購入可能。

※記載価格は 2023 年 6 月 ~ 10 月までのものです。

4. 実験用具リスト

名称	備考
ポリエチレンビーカー (30 mL、100 mL)	溶液調製用
蓋つき狭口瓶 (125 mL)	ゲル調製用
標線入りピペット	溶液調製用
バイアル (10 mL)	溶液保管用
広口瓶 (250 mL)	ゲル保管用
電子レンジ	ゲル調製に使用
スケール	
葉さじ	
スターラー	
スターラーチップ	
絵筆	
パレットナイフ	
コンパクト pH メータ LAQUAtwin	
コンパクト電気伝導率計 LAQUAtwin	
キムワイプ	
純水	
ニトリル手袋	
防護メガネ	

5. 参考文献・動画

文献一覧

Slottved Kimbriel, C. and Rose, J. 2017. "The Modular Cleaning Program: First Impressions from a Four-day Course and Subsequent Implementations". WAAC Newsletter. 39:2. pp. 22- 28.

Stavroudis, C., Doherty, T., and Wolbers, R. 2005. "A Novel Approach to Surface Cleaning Using mixtures of concentrated stock solutions and a database to arrive at an optimal cleaning system". WAAC Newsletter. 27:2. pp. 17- 28. (Nearly identical to the article in AIC Paintings Specialty Group Postprints, Vol. 17 (2005)).

Stavroudis, C. and Doherty, T. 2007. "A Novel Approach to Cleaning II: Extending the Modular Cleaning Program to Solvent Gels and Free Solvents, Part 1". WAAC Newsletter. 29:3. pp. 9-15.

Stavroudis, C. 2009. "Sorting Out Surfactants". WAAC Newsletter. 31:1, pp. 18-21.

Addington, L. 2020. "Surfactants & Solvents: Potential for MCP – Designed Nanostructured Fluids for the Removal of Polymer Films". WAAC Newsletter. 42:3, pp. 24-29.

Stavroudis, C. 2021. "Welcome to Version 11 of the MCP – Dewet all you like". WAAC Newsletter. 43/2, pp

Stavroudis, C. with Ly, J. and Williams, D. 2019. "Solvents and Hansen Space in the MCP, something new and useful.". WAAC Newsletter, 42: 3, pp. 19-23.

Stavroudis, C. and Alcalá, S. 2018. "A Review of the CSGI Workshop at Pratt Institute 12-16 February 2018", WAAC Newsletter. 40:3, pp. 19-22.

Stavroudis, C. 2015. "A Tale of Two Citrates (actually four)", WAAC Newsletter. 37: 2, p. 15.

Stavroudis, C. 2012. "Pemulen Revised: pHuck the pH Meter". WAAC Newsletter. 34:2, p. 19.

Various Authors. 2010. "Pemulen" a set of submissions. WAAC Newsletter. 32:3, pp. 10-16. Includes: Stavroudis, C. 2012. "Using Pemulen with the MCP". p. 16.

Dorman, N. 2012. . "Conference Review: The Cleaning of Acrylic Paint Surfaces 3 London Workshop – A space-time continuum of pH and conductivity". WAAC Newsletter. 34:3, pp. 18-23.

Stavroudis, C. 2012. "More from CAPS3: Surfactants, Silicone-based Solvents, and Microemulsions". WAAC Newsletter. 34:3, pp. 24-27.

Dwan, A. and Stavroudis, C. 2020. "Chelating Agents in Paper Conservation". WAAC Newsletter. 42:2, pp. 16-22.

© Chris Stavroudis, 2023. No part can be reproduced and/ or diffused without previous consent from the author.

Stavroudis, C. 2006. "Azeotropes from A to Z". WAAC Newsletter. 28:2. pp. 14-17.

McGlinchy, C. 2002. Boundaries of the Teas Solubility Concept". WAAC Newsletter 24:2. pp. 17-19.

Alan Phenix: "Solubility Parameters and the Cleaning of Paintings: an update and review." Kunsttechnologie Konservierung, Heft 2, Jargang 12. 1998. pp 387-409. ^{※1}

John Burke: "Solubility Parameters: Theory and Application." AIC Book and Paper Annual, Volume 3. 1984. Pp 13-58. ^{※2}

文化財修復処置に関するワークショップ：ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法 ^{※3}

<http://id.nii.ac.jp/1440/00008991/>

文化財修復処置に関する研究会：クリーニングとゲルの利用について ^{※4}

<http://id.nii.ac.jp/1440/00008990/>

動画リンク

Cleaning of Acrylic Painted Surfaces: 9 videos 46 minutes total. All prepared by The Getty Conservation Institute. <<http://www.youtube.com/playlist?list=PL5ZJP2yRFa3aNtJ61U-IMifrfoGzAhdAC>>

もしくは YouTube で "Cleaning Acrylic Painted Surfaces" を検索

Calibrating pH and Conductivity Horiba Meters (older Models); Calibrating pH and Conductivity in Horiba Meters (2018 models); Calibrating Conventional pH Meters; Making Agarose Gel in a Microwave and Preparing an Agarose Plug; Measuring pH and Conductivity with Horiba Meters; Measuring Surface pH and Conductivity Using Water Drop and Agarose Plug Methods; Preparing pH- and Conductivity-Adjusted Water; Making a DOSS/Mineral Spirits Microemulsion; Making a KSG-350Z Emulsion; Preparing a Dow Mineral Spirits Microemulsion (with Cosurfactants); Preparing a Silicone Microemulsion; Mixing and Using Velvesil Plus; and Preparing a Pemulen™ Gel from MCP and Making an Emulsion.

※ 1、2 は、【講義】の図 4-39 より溶解度理論に関する文献を転載した。

※ 3、4 の参考文献は、本報告書の編集にあたり東京文化財研究所の発行物を追加した。

編集後記

本報告書は、令和5（2023）年25日から27日の3日間にわたり、国立アトリサーチセンターと東京文化財研究所の共催にて行われた「文化財修復処置に関するワークショップーモジュラー・クリーニング・プログラムの利用についてー」の記録です。講師には、このシステムの開発者でアメリカ人絵画保存修復家のクリス・スタヴロウディス先生をお招きしました。

アジアで初めて紹介されるモジュラー・クリーニング・プログラム（MCP）のワークショップには、数多くの参加申し込みが寄せられ、理論の講義は申込者全員にご参加頂けましたが、実習はスペースや備品の関係上、人数を限定せざるを得ませんでした。ワークショップの報告書をここに刊行しインターネットで公開致しますので、是非ともご活用頂ければと存じます。また、ワークショップが終了した翌日10月28日、東京国立近代美術館にて開催したNCARレクチャー001「近現代美術の保存修復ージャクソン・ポロック作品の事例からー」の動画記録は、国立アトリサーチセンターのホームページで公開されていますので、併せてご覧下さい。

スタヴロウディス先生には、海外で行われている1週間のワークショップを3日間に凝縮して講義して頂きましたが、時間の制約から講義で説明できなかった部分についても、先生のご厚意によりパワーポイントのテキストを頂戴し、本報告書に掲載しています。またワークショップの概要を初心者に分かりやすく紹介した文献も和訳しましたので、ご参考にされて下さい（クリスティーヌ・スロットヴェド・キンブリエル、ジェニー・ローズ著、「モジュラー・クリーニング・プログラム：4日間にわたる研修の第一印象とその後の導入について」、本報告書 p.230～237）。スタヴロウディス先生による参考文献やYouTube動画も実践に役立つことと思います。

東京文化財研究所を会場として行ったワークショップは、スタヴロウディス先生の英語による講義を日本語に通訳して行いました。午前の理論の講義は、東京藝術大学 文化財保存学システム保存学研究室助手の一宮八重さんに、午後の実習は絵画保存修復家の池田奈緒さんに逐次通訳をお願いしました。お二方の貴重なご協力にあらためて御礼申し上げます。なお、ワークショップの運営は、国立アトリサーチセンターおよび東京文化財研究所の以下の職員が担当しました。

国立アトリサーチセンター 作品活用促進グループ：鳥海秀実、大場詩野子（当時）、宮城加奈子

東京文化財研究所 保存科学研究センター 修復材料研究室：早川典子、倉島玲央、西田典由、大和あすか、趙依寧

本報告書は、理論の講義部分を倉島玲央、一宮八重、大場詩野子、松井菜那、「試薬の取り扱いについて」を倉島玲央、「MCP溶液調整」の和訳を一宮八重、実習記録を宮城加奈子、「ワークショップ概要：モジュラー・クリーニング・プログラム：4日間にわたる研修の第一印象とその後の導入について」の和訳を鳥海秀実が担当し、宮城加奈子と松井菜那が編集、松井菜那が表紙デザイン、早川典子と鳥海秀実が監修を行いました。なお、講義部分の補足説明は倉島玲央と一宮八重が執筆しました。実習記録は、実習を行った参加者の方々にご記入いただきました。

これからも文化財の保存修復に関する調査・研究を推進し、当分野の益々の充実に努めて参ります。引き続き、皆様のご支援を賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

令和7（2025）年2月14日

独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所 保存科学研究センター 修復材料研究室
早川典子、倉島玲央

独立行政法人国立美術館 国立アトリサーチセンター 作品活用促進グループ
鳥海秀実、宮城加奈子、松井菜那

文化財修復処置に関するワークショップ
- モジュラー・クリーニング・プログラムの利用について -

令和7年2月14日 発行
編集・発行 独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所
〒110-8713 東京都台東区上野公園 13-43
TEL 03-3823-2241 (番号案内) FAX 03-3823-4835
URL <https://www.tobunken.go.jp/>
独立行政法人国立美術館 国立アトリサーチセンター
〒102-0073 東京都千代田区九段北 1-13-12 北の丸スクエア 2階
TEL 03-6910-0244 (代表) FAX 03-6910-0756
URL <https://ncar.artmuseums.go.jp/>
印刷 能登印刷株式会社

©東京文化財研究所および国立アトリサーチセンター 2025 Printed in Japan
※本書の無断転載を禁じます。

ISBN 978-4-911341-04-9


Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Modular Cleaning Program Workshop -

Date of issue: February 14, 2025
Edited and published by: Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute of Cultural Properties
13-43 Ueno Park, Taito-ku, Tokyo, 110-8713 Japan
TEL +81 3-3823-2241 (switchboard) FAX +81 3-3823-4835
URL <https://www.tobunken.go.jp/>
Independent Administrative Institution National Museum of Art
National Center for Art Research
Kitanomaru Square (2F) 1-13-12 Kudan-Kita, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0073 Japan
TEL +81 3-6910-0244 FAX +81 3-6910-0756
URL <https://ncar.artmuseums.go.jp/>
Printing: Noto Printing Corporation

©Tokyo National Research Institute of Cultural Properties and National Center for Art Research 2025 Printed in Japan
All rights reserved. Reproducing all or any part of the content is prohibited.

ISBN 978-4-911341-04-9



 東京文化財研究所
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties



独立行政法人国立美術館
国立アートリサーチセンター
National Center for Art Research