

油彩画におけるホワイト絵具の劣化に関する研究

広 田 勝 也 ・ 信 岡 聰 一 郎

(色材, 55 [9] 623~629. 1982)

## 油彩画におけるホワイト絵具の劣化に関する研究

広 田 勝 也\*・信 岡 聰 一 郎\*\*

## 要 旨

油彩画の重ね塗りによる上塗り塗膜の割れ, および塗膜の劣化原因を究明することを目的として, キャンバス上に鉛白, 亜鉛華, およびチタン白を主成分とする油絵具を塗布し, 塗膜の経時変化について, 生成物の分析を行ない, 重ね塗り塗膜との関係を調べた。

その結果, 次のような新しい事実を認めた。

(1) 活性顔料である鉛白と亜鉛華は, ビヒクルと反応して金属セッケンを生成するとされているが, その量的説明は不明であった。今回の実験でその両者において, 金属セッケンの生成量に相違のあることが認められた。

(2) 亜鉛華塗膜では, 亜鉛セッケンの生成が著しく, その亜鉛セッケンが上塗り塗膜の割れを生起させる主要原因であると推定された。

(3) 従来, ビヒクルと反応し金属セッケンを生成する顔料は白亜化が少ないとされてきたが, 今回の実験では通説と異なり, 金属セッケンの生成とともに白亜化が促進された。一方, 不活性顔料のチタン白塗膜では, 金属セッケンの生成は認められず, また白亜化も認められなかった。

## 1. 緒 言

油彩画の技術は15世紀にすでに確立され<sup>1)</sup>, 今日なおその技術が活かされている。

油彩画は文化財として長期間保存されるので堅ロウ性が重視されるが, 最近の絵画は劣化がはげしいといわれている。また油彩画の描画時, 絵具を何層にも重ね塗りすることが多く, 層間において上塗り塗膜に割れやハグレが発生することがある。

油彩画に多く用いられている白色絵具用の顔料としては塩基性炭酸鉛(鉛白), 酸化亜鉛(亜鉛華), 酸化チタン(チタン白)などがある。その中鉛白は古くから用いられ<sup>2)</sup>, 堅ロウ性は認められているが, 毒性, 硫化物による黒色化<sup>3)</sup>などの欠点があり, またチタン白は着色力, 陰ペイ力が強すぎるなどの欠点がある。亜鉛華は最も多く使われているが, 堅ロウ性については十分認識さ

れていない。

牧島ら<sup>4)</sup>は亜鉛鋼板上に塗布された油性塗膜のはく離は亜鉛セッケンに主原因があると報告しているが, 亜鉛華を用いた絵具についての亜鉛セッケン生成の事実, 重ね塗り塗膜の割れやはく離, とくに紫外線下での影響について十分解明されていない。

本研究では, 油彩画用白色絵具塗膜の経時変化を, 赤外線吸収スペクトルおよび金属含有量で調べ, 白亜化および上塗り塗膜の割れにおよぼす顔料の種類の影響を検討した。

## 2. 実 験

## 2.1 試料の調製

実験に使用した試料を表-1, 表-2 に示した。

表-1 のサフラワー油をビヒクルとして, おのおの顔料の吸油量近くでロールミルを使用し混練りして供試絵具を作った, その組成を表-2 に示す。

## 2.2 実験方法

赤外線吸収スペクトルは日本分光製, A-202 型で KBr 法で測定した。紫外線照射はスガ試験機 FA-3 を使用した。

昭和 57. 2. 1 受理

\* ホルベイン工業(株)

東大阪市上小阪 1-3-20 (〒557)

\*\* 工業技術院大阪工業技術試験所

大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31 (〒563)

Table 1. Materials

Pigments		Vehicle
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	JIS-5103 Type 1	Safflower Oil*
ZnO	JIS-5102' 65	Acid value: 0.03
TiO <sub>2</sub>	JIS-5116 Type R	Saponification
PbO	Extra pure Reagent	Value : 190
		Iodine Number : 135

\* Safflower Oil contained 0.1% of Co-Naphthenate. (Co : 5.0%)

Table 2. Composition of oil paints

Samples	Composition	Ratio (g)
A	2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> : Safflower Oil	100 : 20
B	ZnO : Safflower Oil	100 : 25
C	TiO <sub>2</sub> : Safflower Oil	100 : 25
D	PbO : Safflower Oil	100 : 20

### 2.2.1 塗膜の調製

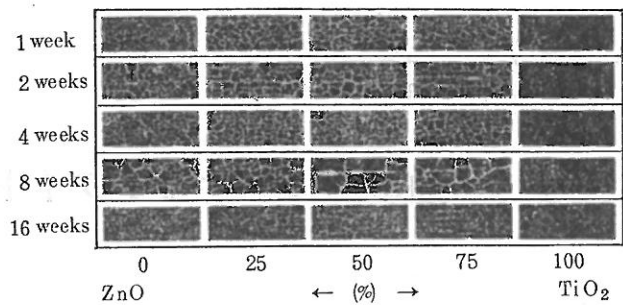
市販の油彩画用キャンバスに表-2の供試絵具でアプリケーションを用いて、それぞれ膜厚0.1mmの塗膜を作った。それらを25±2°C, 55±5% RH 恒湿条件下で蛍光灯室内に16週間保存し、その間、経時塗膜に市販のアリザリンクリムソン油絵具を0.076mmの膜厚で重ね塗りを行なった。そして、これらを上塗り塗膜の割れ発生の観察試料および赤外吸収スペクトルの測定試料とした。また、塗膜の一部について、カーボン・アーク紫外線フェードオメーターに168, 336, 504および672h照射し塗膜の変化を調べる試料とした。

これとは別に、塗膜の除去を容易にし混入物をさけるためガラス板上に、表-2の供試絵具でアプリケーションを用いて、それぞれ膜厚0.1mmの塗膜を作った。それらを25±2°C, 55±5% RH 恒湿条件下で蛍光灯室内に4週間保存し分析の試料とした。

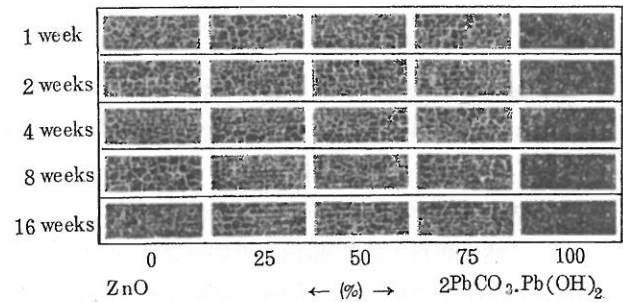
### 2.2.2 塗膜類の試験

2.2.1で調製した塗膜類および紫外線照射処理試料5種(0, 168, 336, 504および672h)についてそれぞれ塗膜表面をかきとり、このかきとり物について赤外吸収スペクトルを測定した。またこの際かきとる前に色差計により表面の白色度を測定しハンター白度を求めた。

ガラス板塗膜の場合は次の方法で得た溶剤留去物についてそれぞれ赤外吸収スペクトルを測定した。4週間経時後の塗膜かきとり物をそれぞれソックスレー抽出器でクロロホルム抽出した。溶剤留去後得られた一部を塩酸酸性とした後再びクロロホルム抽出し、水洗後クロロホ



〔II〕 Ratio of TiO<sub>2</sub> to ZnO



〔I〕 Ratio of 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> to ZnO

Fig. 1. Cracking in final paint film of overlapped oil painting

ルムを留去して残った油分についてそれぞれ液膜法で赤外吸収スペクトルを測定した。

### 2.2.3 塗膜類の金属分析

(Pb, Zn) クロロホルム抽出物中の金属含有量は溶剤留去後の試料0.3~0.5gを精秤し、酸(硝酸:水=1:1)を加えて試料を溶解後、希釈し原子吸光法で定量した。(Ti) クロロホルム抽出物中の金属含有量は溶剤留去後の試料0.3~0.5gを精秤し、酸(硫酸:水=1:3)を加えて試料を溶解後、ろ過、希釈し過酸化水素を発生液としてU.Vスペクトル法で定量した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 重ね塗り塗膜への影響

図-1〔I〕は鉛白と亜鉛華、図-1〔II〕はチタン白と亜鉛華との比率による、経時塗膜(1, 2, 4, 8および16週間)に絵具を重ね塗りし、その塗膜の割れ発生の模様を示す。

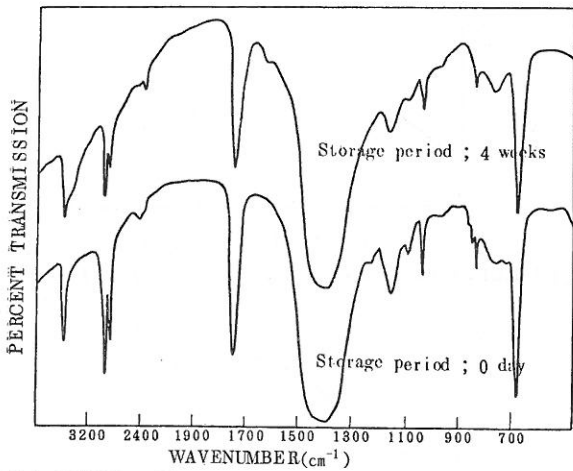
亜鉛華を加えた塗膜上では、亜鉛華量に関係なく、上塗り塗膜のすべてに割れの現象がみられる。

一方鉛白およびチタン白のみの塗膜上では、一週間の経時塗膜上に一部割れが認められるが、2週間後の経時塗膜上には割れの現象は認められない。

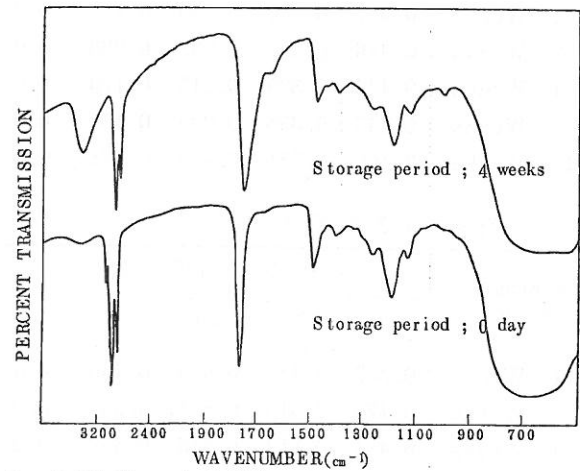
鉛白およびチタン白の塗膜上にみられる割れの現象は、表-3に示すビヒクルのサフラワー油が酸化、重合する過程で、酸素を吸収し最も重量を増加する時期であ

Table 3. Increased weight of painting film's with aging

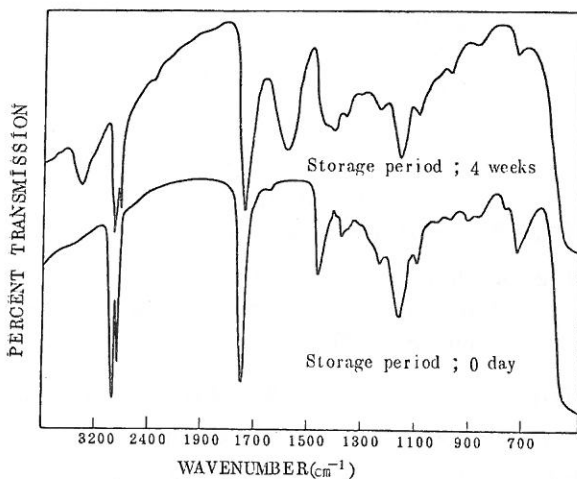
Samples	1 Week	2 Weeks	4 Weeks	8 Weeks	16 Weeks
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> -film	0.21	0.27	0.16	0.05	-0.16
ZnO-film	0.42	1.21	1.14	0.99	0.62
TiO <sub>2</sub> -film	0.41	0.90	0.80	0.63	0.11



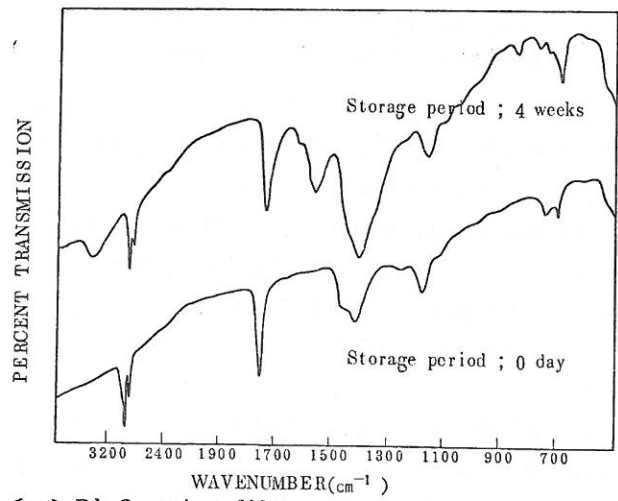
[I] PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>-paint film



[III] TiO<sub>2</sub>-paint film



[II] ZnO-paint film



[IV] PbO-paint film

Fig. 2. Infrared spectra of paint film after passage of 0 and 4 weeks

り、そのため塗膜（下塗り）が膨張し容積変化をきたした結果のヒズミによるものと考えられる。この割れは、すべての絵具にみられる共通の現象である。

鉛白およびチタン白に亜鉛華を加えた塗膜上での割れは金属セッケンの生成に起因するものと考えられる。この割れは、顔料とビヒクルの反応により生成する金属セッケン量に関係し、重ね塗りされた絵具のビヒクルと反応し下塗り塗膜に内部応力が発生するものと推察される。

全体的に鉛白-亜鉛華塗膜上に比べチタン白-亜鉛華塗

膜上での割れ発生の度合は大きく、チタン白に亜鉛華を加えることで金属セッケンの生成が促進されるものと推定される。

### 3.2 塗膜類の試験および分析結果

図-2 [I]-[IV]に試料(A)鉛白塗膜、試料(B)亜鉛華塗膜、試料(C)チタン白塗膜、試料(D)一酸化鉛塗膜の塗布直後と塗布後4週間経時塗膜についての赤外吸収スペクトル結果をそれぞれ示した。

亜鉛華塗膜、一酸化鉛塗膜では 1,720 cm<sup>-1</sup> 付近のエステル型 C=O の吸収と 1,550 cm<sup>-1</sup> の金属セッケンの



**Table 4.** Intensity ratio ( $\alpha^*$ ) of infrared absorption bands on paint films with passage of week

[I] Films of ZnO-2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>

Storage period	Ratio of 2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> (%)				
	0	25	50	75	100
1 Week	0.357	0.280	0.189	0.121	0.0
2 Weeks	0.476	0.387	0.232	0.223	0.0
4 Weeks	0.444	0.329	0.213	0.170	0.0
8 Weeks	0.445	0.335	0.239	0.154	0.0
16 Weeks	0.465	0.381	0.250	0.171	0.0

[II] Films of ZnO-TiO<sub>2</sub>

Storage period	Ratio of TiO <sub>2</sub> (%)				
	0	25	50	75	100
1 Week	0.357	0.473	0.529	0.466	0.0
2 Weeks	0.476	0.510	0.621	0.567	0.0
4 Weeks	0.444	0.512	0.546	0.562	0.0
8 Weeks	0.445	0.529	0.572	0.574	0.0
16 Weeks	0.465	0.523	0.573	0.550	0.0

\*:  $\alpha = \log$  Absorption intensity of 1,550 cm<sup>-1</sup> /  $\log$  Absorption intensity of 1,720 cm<sup>-1</sup>

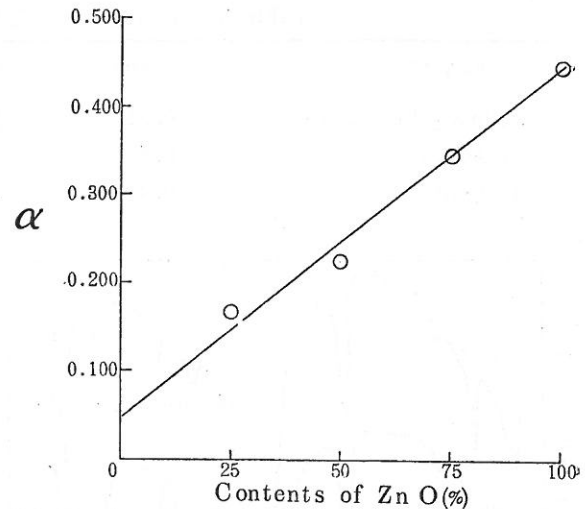
吸収, ことに 1,550 cm<sup>-1</sup> の吸収域に塗布直後と4週間経時塗膜に明らかな相違が認められたが鉛白塗膜, チタン白塗膜には大きな相違が認められなかった。

亜鉛鋼板上の油性塗膜では, 1,720 cm<sup>-1</sup> 付近のエステル型 C=O 基の吸収が著しく減少し 1,550 cm<sup>-1</sup> の金属セッケンの吸収にシフトするとされ, エステル基の分解, ケン化反応により金属セッケンが生成すると報告されている<sup>4)</sup>。

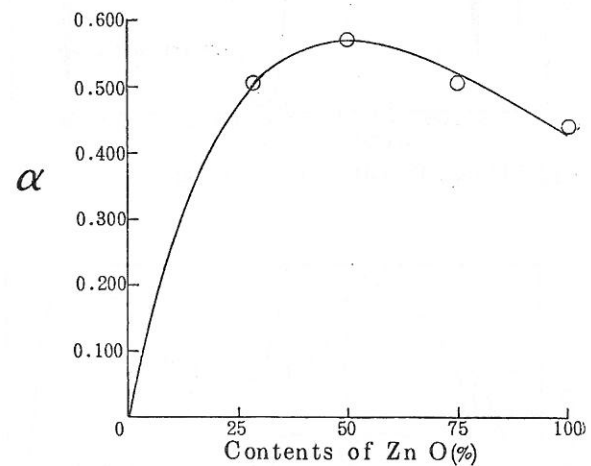
油絵具塗膜においても, この現象が認められ, 特に紫外線照射下(表-5 [I])で顕著に認められる。本実験では, 紫外線照射下における 3,540 cm<sup>-1</sup> の-OH 基への影響についても同様に求めた(表-5 [II])。その結果, 亜鉛華塗膜では, 1,550 cm<sup>-1</sup> の金属セッケンの増加とともに, 3,540 cm<sup>-1</sup> の-OH に基づく吸収の増加が認められた。このことから, 金属セッケンの生成はエステル基の加水分解によって起こり, 同時に多価アルコールを生成するものと考えられる。

表-4 [I][II]に図-1の鉛白-亜鉛華塗膜, チタン白-亜鉛華塗膜についてそれぞれ, その影響を赤外吸収スペクトル法での吸収強度比で示した。

いずれも保存塗膜に対しての経時変化を調べるために測定した。I.R 吸収強度比の算出は, 金属セッケン(1,550 cm<sup>-1</sup>)/エステル性カルボニル(1,720 cm<sup>-1</sup>)の



[I] Ratio of 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> to Zn O



[II] Ratio of TiO<sub>2</sub> to Zn O

**Fig. 3.** Relation of Zn O and  $\alpha^*$

\*  $\alpha$ : ratio of absorbance =  $\log A_{1,550} / \log A_{1,720}$

対数比をとり, 金属セッケン生成量算出のための比較値としたものである。上記の結果と亜鉛華量との関係を図-3 [I][II]に, その各水準の母平均について示した。

鉛白に亜鉛華を加えた塗膜では, I.R 吸収強度比が亜鉛華の量とともに直線的に増加するのに比べ, チタン白に亜鉛華を加えた塗膜では, 亜鉛華の量が 50% 付近で I.R 吸収強度比が最も高くなる。

チタン白は酸化触媒となるとの報告がある<sup>5)</sup>。このことからチタン白に亜鉛華を加えた塗膜では, 亜鉛華によるビヒクルのエステル分解, ケン化がチタン白の触媒作用を受け促進されるものと推定される。鉛白, チタン白中の金属セッケンの生成は有意水準 1% で有意差があり, 亜鉛華量に関係することが認められた。一方経時塗膜における金属セッケンの生成は, 2週間まで急激に増加し, 2週間以後は緩やかな増加がある。

**Table 5.** Intensity ratio ( $\alpha$ ) of infrared absorption bands on painting films with exposed to ultra-violet ray

Samples	Exposure time				
	0 h	168 h	336 h	504 h	672 h
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> -film	0.0	0.0	0.101	0.308	0.314
ZnO-film	0.0	0.751	1.468	1.807	5.107
TiO <sub>2</sub> -film	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

log Absorption intensity of 1,550 cm<sup>-1</sup>/log Absorption intensity of 1,720 cm<sup>-1</sup>

[I]

Samples	Exposure time				
	0 h	168 h	336 h	504 h	672 h
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> -film	0.0	0.289	0.785	1.385	1.625
ZnO-film	0.0	0.926	1.649	4.542	6.231
TiO <sub>2</sub> -film	0.0	0.220	0.377	0.599	0.736

log Absorption intensity of 3,540 cm<sup>-1</sup>/log Absorption intensity of 1,720 cm<sup>-1</sup>

**Table 6.** Whiteness of painting films with exposed to ultra-violet ray

Samples	Exposure times				
	0 h	168 h	336 h	504 h	672 h
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> -film	90.7	90.6	90.6	91.2	91.7
ZnO-film	91.7	95.0	95.0	94.9	95.1
TiO <sub>2</sub> -film	92.7	92.5	92.3	92.6	92.5

一方試料(A)鉛白塗膜, 試料(B)亜鉛華塗膜, 試料(C)チタン白塗膜をフェードオメーターにかけ, 紫外線照射した塗膜についての I. R 吸収強度比を表-5 に, またその塗膜表面の白色度を測定して得たハンター白度を表-6 に示した。

フェードオメーターによる紫外線照射の結果, 亜鉛華塗膜(B)では, 168h の照射で I. R 吸収強度比は著しく増加し, その塗膜表面の白色度も高くなる。すでにその塗

**Table 8.** Analysis of Material extracted by chloroform from painting films

Samples	Content of metals (%)	$\alpha$ of Extract (CH <sub>3</sub> Cl)	$\alpha$ of Extract (CH <sub>3</sub> Cl-HCl)
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> -film	Pb : 0.57	0.090	0.0
ZnO-film	Zn : 1.01	0.464	0.0
TiO <sub>2</sub> -film	Ti : —	—	—
PbO-film	Pb : 3.60	0.317	0.0

膜表面では白亜化が認められた。塗膜表面の白色度の増加は白亜化と関係している。

鉛白塗膜(A)では, 336h でわずかに I. R 吸収強度比が認められ, 504h で塗膜表面の白色度に変化が認められ, その塗膜表面では白亜化が確認された。

チタン白塗膜(C)では, I. R 吸収強度比, 白色度ともに変化は認められず, その塗膜の白亜化も認められなかった。

I. R 吸収強度比と白色度には相関性が認められ, その塗膜表面の白色度の変化で, 塗膜の白亜化を知ることができた。

従来, 亜鉛華のような塩基性顔料はビヒクルと反応して金属セッケンをつくり, 塗膜の硬度を増し, 崩壊を防ぎ白亜化を少なくする。チタン白に亜鉛華を加えると白亜化を防止する。また中性顔料は白亜化しやすいとされている<sup>9)</sup>。今回の実験結果では, 活性顔料は油性ビヒクルと反応し金属セッケンを生成し, その金属セッケンの増加とともに塗膜の硬度(表-7)を増し劣化が促進され, 塗膜の白亜化も早くなった。中性顔料は反応もなく, その塗膜には白亜化も認められなかった。

クロロホルム抽出物の分析結果を表-8 に示す。この数値は2回くり返した分析の平均値を示した。表-8の結果から, チタン白塗膜からはチタン金属は認められなかった。一般に亜鉛華, 鉛白は油性ビヒクルと反応し金属セッケンを生成するとされているが, 生成量については不明であった。その生成量はクロロホルム抽出物の金属量に対してビヒクルのサフラワー油のケン化価から推定すると亜鉛華塗膜は鉛白塗膜に比べ, 金属セッケン量として5倍量の生成に相当する。この値は I. R 吸収

**Table 7.** Hardness of painting film with aging

Samples	4 Weeks	8 Weeks	16 Weeks	32 Weeks	48 Weeks
2 PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub> -film	4B	4B	4B-3B	—	3B
ZnO-film	3B	3B-2B	2B	H B	2H
TiO <sub>2</sub> -film	5B-4B	5B-4B	4B	—	4B

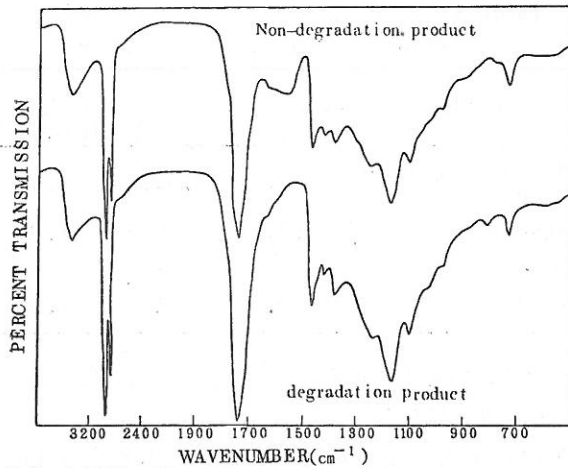
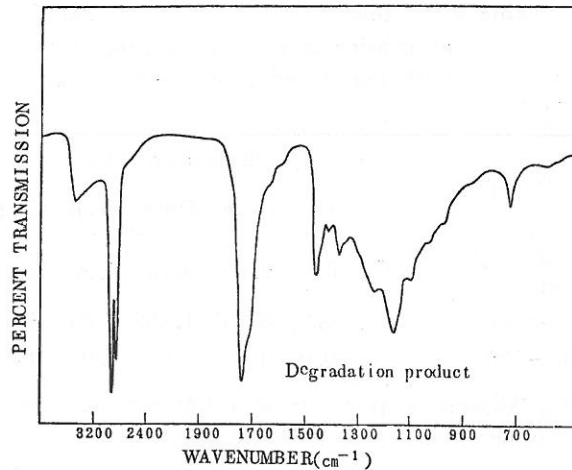
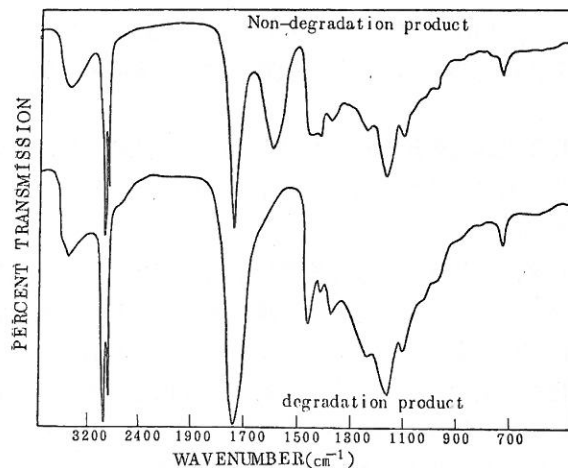
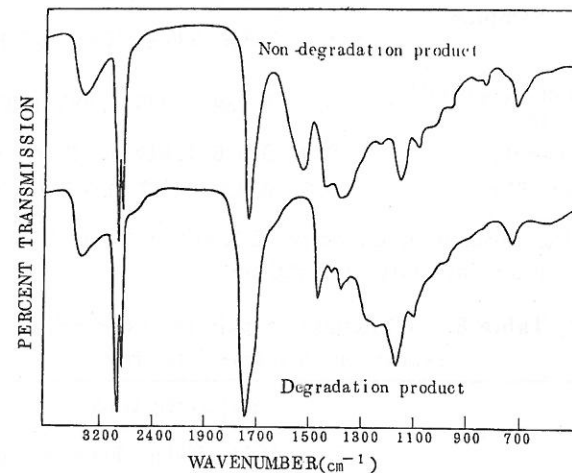
〔I〕  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ -paint film〔III〕  $\text{TiO}_2$ -paint film〔II〕  $\text{ZnO}$ -paint film〔IV〕  $\text{PbO}$ -paint film

Fig. 4. Infrared spectra of material extracted by chloroform from paint films

強度比の数値とも一致する。また、一酸化鉛塗膜も鉛白塗膜に比べ、生成量は高い。このことは酸化物 ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ) と塩基性炭酸鉛 [ $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ] の構造の相違によるものと考えられる。鉛白における炭酸鉛 ( $\text{PbCO}_3$ ) の結合は比較的有機酸に対して安定で、塩基性 [ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ] 結合が反応するものと考えられる。

鉛白、チタン白塗膜からのクロロホルム抽出物は、黄褐色透明の粘稠な物質であるのに反し、亜鉛華塗膜からは、黄褐色鱗片状の物質として抽出される。

鉛白、チタン白塗膜の抽出物は塗膜としての機能低下が認められないが、亜鉛華塗膜の抽出物はすでに塗膜としての弾性を失い、塗膜機能を低下している。このことは亜鉛華と反応したビヒクルが、重合過程において構造変化しているものと考えられる。

一方顔料の亜鉛華においても、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) として白色機能を有するが、ビヒクルと反応して生成する亜鉛セッケン [ $(\text{RCOO})_2\text{Zn}$ ] に変化する。そのため顔料

としての機能が低下することになる。長期に保存された絵画において、白色部分が透明化することもいわれている。この一因であるとも推定される。

図-4〔I〕-〔IV〕に試料(A)鉛白塗膜、試料(B)亜鉛華塗膜、試料(C)チタン白塗膜、試料(D)一酸化鉛塗膜のクロロホルム抽出物、塩酸分解後の抽出物の I.R. 結果を示した。

図-4の結果では、塩酸分解クロロホルム抽出物はすべて同じ I.R. 吸収結果となる。またビヒクルと反応しないチタン白塗膜からは、クロロホルム抽出物、塩酸分解クロロホルム抽出物とも同じ I.R. 吸収結果であった。

付記 本研究において御鞭撻を賜った創形美術学校修復研究所歌田真介所長に深謝致します。

## 文 献

- 1) ド・ラングレー著: 油彩画の技術 (黒江光彦訳), 美術出版社, 27 (1977)
- 2) R. J. ゲッテス, G. L. スタウト著: 絵画材料事典 (森田恒之訳), 美術出版社, 172 (1973)
- 3) 日本顔料技術協会: 最新顔料便覧, (株)誠文堂新光社出版社, 166 (1977)
- 4) 牧島 博, 豊田常彦, 岡村憲昭: 色材, 44, 156 (1971)
- 5) Park: IEC, 31, 1162 (1939)
- 6) 塗料便覧編集委員会編: 塗料便覧, 日刊工業新聞社出版局, 1058 (1967)

## A Study of Deterioration of white Colorant in Painting

Katsuya HIROTA\* and Sôichiro NOBUOKA\*\*

\* *Holbein works, Ltd., 1-3-20, Kamikosaka, Higashiosaka-shi, 577, Japan.*\*\* *Government Industrial Research, Osaka. Midorigaoka, Ikeda-shi, 563, Japan.*

## Abstract

With the purpose of elucidating the cause of cracks and deterioration in the final paint film of an overlapped oil painting, a relation between changes with time in paint film and the overlapped paint film has been investigated by coating an oil paint composed primarily of white lead, zinc white, and titanium white on a canvas and then analyzing products formed in the paint film during a period of time. As a result, the following new facts were observed:

1. With regard to a known knowledge that lead white and zinc white as active pigments react with vehicle to form metal soaps, the experimental results could not afford a persuasive explanation for their quantitative relations. However, it was observed that they were different as to the amounts of metal soaps formed.
2. As for the zinc white paint film, it was inferred that zinc soap was remarkably formed and the formation of the zinc soap was the major cause of cracks in the final paint film.
3. In contrast with a well-known knowledge that pigments tending to react with vehicle to form metal soaps are less chalked, the experiments conducted this time revealed that chalking was accelerated as metal soaps were formed, but that no formation of metal soap was observed and also no chalking was recognized for the paint film of titanium white as an inert pigment.

## 色 材 協 会 誌 Vol. 55 No. 10 (予告)

## 報 文

TBA 法によるエポキシ塗膜の熱劣化機構に関する研究 ……川崎製鉄技術研究所(株) 小菅 詔雄, 他  
塗装鋼板の耐久寿命予測法に関する研究 (第 I 報) ……日新製鋼(株) 竹島 鋭機, 他

## ノ ー ト

白化と溶剤の揮発速度 ……職業訓練大学校 今井 靖, 他

## 資 料

磁気と磁性塗料 ……東京電気化学工業(株) 今岡 保郎

## 顔 料 講 座 (第 5 講)

有機顔料 (II) 赤色・橙色顔料 ……東洋インキ製造(株) 桂 宏光

## 顔 料 物 性 講 座 (第 2 講)

顔料の粒子形態と光学的性質 ……大阪工業技術試験所 信岡聰一郎