

Reprinted from
JOURNAL OF
the Japan Society of Colour Material

Vol. 72, No. 10, pp. 613~618
OCT. 1999

色 材 別 刷

第 72 卷 第 10 号

613~618 ページ

平成 11 年 10 月

油彩画におけるホワイト絵具の劣化機構

小杉弘明*・広田勝也*

Deterioration Mechanism of White Colorant in Painting

Hiroaki KOSUGI * and Katsuya HIROTA *

**Holbein Works, Ltd.,
4-10-52 Yokoshoji, Higashi-Osaka, 579-8063 Japan*

油彩画におけるホワイト絵具の劣化機構

小杉弘明*・広田勝也*

要 旨

亜鉛華を用いた油彩画塗膜の生成過程と劣化機構について解明するために、亜鉛華およびチタン白を含む塗膜の重量変化、黄色度変化の測定、および赤外分光分析を行った。また、リノール酸メチルに亜鉛華を加えた場合の生成物をGC-MSで分析した結果、亜鉛華を含む塗膜では、通常の自動酸化が阻害され、低分子エステル化合物が生成することなどが認められた。また、亜鉛華による塗膜の黄変性の低下とこれらの結果が関連していることを見いだした。

1. 緒 言

亜鉛華 (ZnO) を用いた油彩画の塗膜は経時に亜鉛セッケンを生成し、塗り重ね塗膜に割れや剥がれを発生させる原因となることを前報で報告した¹⁾。乾性油塗膜の黄変についてはすでに多くの研究があり、 α 、 β 不飽和ケトンやジケトンなど共役可能なケトンが生成した際、近紫外線および長波長の光を吸収するので黄変するのではないかとわれている^{2), 3)}。しかし、キノン生成によるという説⁴⁾もあり、まだ定説といえるものはない。ZnOを用いた白色絵具は黄変しにくく、それが金属セッケンの生成と関連のあることを見出しており、この機構を解明することで黄変を防止することができるのではないかと考えている。

本研究では、チタン白 (TiO₂) をベースとする白色絵具に ZnO を添加して、それぞれの黄色度、重量変化および赤外スペクトルが時間の経過とともにどのように変化するかを調べた。

ZnO を使用する絵具では、乾燥過程で乾性油との反応が、これまでエステル部分の分解を伴うセッケンの生

成⁵⁾であると考えられてきたが、塗膜の脆弱さや、共役ケトンの生成に伴う黄変が見られないことなど疑問の点が多い。むしろ π -アリル位でのラジカル停止反応ではないかと考えられる。これまでの実験では、乾性油の二重結合部が切断されて低分子化合物になっていることを実証する実験データは確認されていない。今回の実験では、油彩画に使用するサフラワー油の主成分であるリノール酸のメチルエステルを用いて、ZnO と TiO₂ での酸化過程上の相違を、GC-MS を用いて分析した。

2. 実 験

2.1 試料および装置

実験に用いた試料を表-1に示した。チタン白はルチル型で、ノンコーティングのテイカ製のもの (TiO₂ 98.0%) を使用した。亜鉛華は白水テック製の特一号亜鉛華 (ZnO 99.5%) を用いた。

Table 1 Materials

Safflower oil	Acid value ; 0.03 Iodine value ; 135.00
Methyl linoleate	Extra pure reagent
TiO ₂	ASTM D476-73 Type II
ZnO	JIS K1410-1995

平成 11. 3. 11 受理

* ホルベイン工業株式会社技術部

大阪府東大阪市横小路町 4-10-52 (〒579-8063)

Table 2 Composition of oil paints (wt%)

Sample	A	B
Safflower oil	43.78	50.00
TiO ₂	50.00	50.00
ZnO	6.22	—

Table 3 GC-MS sample (wt%)

Sample	A	B
Methyl linoleate	25.00	25.00
TiO	75.00	—
ZnO	—	75.00

リノール酸メチルエステルは和光純薬製の特級を、サフラワー油については日清製油製のものをもそのまを用いた。

黄色度の測定には、スガ試験機製分光計（多光源分光測色計）を用いた。また、塗膜の経時変化は日本分光製フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR 5M型）を用い、生成物の分析には島津製作所製キャピラリーガスクロ型-4重極質量分析計（QP-5000型）装置を用いた。

2.2 塗料および試験片の作成方法

精製サフラワー油とTiO₂を等量秤量し、これを攪拌機により混合してから三本セラミック・ロールミルによって混練りしてブランクとした。次に表-2の割合でそれぞれの試料を混合混練して基準となる試料を調製した。

さらに、GC-MS測定用としてリノール酸メチルエステルを用い、表-3の試料を三本セラミック・ロールミルによって混練して調製した。ZnOについては、表-2の試料Aを金属亜鉛量（Zn量）で5.0%を含有するようにしている。この基準サンプルと上記のブランク表-2の試料Bを混合して、Zn量が0.0、2.5、5.0%となるように調製した。

次に、100×200mm大のポリエステル・フィルム上に0.15mmのドクター・ブレードを用いて、試料を塗布して試験片とした。重量および黄色度の測定と赤外測定用にそれぞれ2部ずつ用意した。一方、GC-MS用にはガラス板上に0.15mmのドクター・ブレードにて、試料を塗布して試験片とした。試験片については、いずれも25°C-55%/RHの恒温、恒湿下の蛍光灯室内に保存し経時塗膜の測定試料とした。

2.3 測定方法

重量変化は、ポリエステル・フィルムの重量を精密天秤で秤量しておき、塗布した塗膜試料の重量との差をもって表わした。黄色度については積分球上に試験片を置き、白色板でカバーをして測定し、YIにより表示した。YIについては黄色度を表わす指数として、三刺激値X、Y、Zにより計算した。その計算式は式（1）の通りである。

$$YI = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y \quad (1)$$

赤外スペクトルは、10×30mmに切り取った試料片から1mlのクロロホルムで塗膜試料を抽出し、メンブランフィルターでろ過し、ろ液について薄膜法で測定した。

また、GC-MSは次の手順で測定した。8週間経過した塗膜をスパーテルで削りとり試料0.1gにメタノール10mlを加えて懸濁させる。このメタノール懸濁液にBF₃-メタノール錯体溶液2mlを加え、約5分間加熱反応させて、試料中の有機酸をメチルエステル化する。その後、ヘキサンならびに純水を加え、抽出を行いヘキサン層をとる。このヘキサン層を水洗後、硫酸ナトリウムにて乾燥し、直接GC-MSにより分析した。

ガスクロマトグラフィーの測定条件は、J&W製スタンダード・キャピラリー;DB-1、長さ5.30m、内径0.25mmのキャピラリーカラムを用い、60°Cにて6min、20°C/min、昇温230°Cにて6min測定した。

3. 結果および考察

3.1 重量変化

乾性油は自動酸化する時に重量変化を伴う。最初に酸素ラジカルの付加に伴う重量増加が起こり、その後、生成した低級なアルデヒドやケトンあるいはパーオキシドなどの揮散により減少に転ずるのが普通である。

ZnOを含む塗膜の時間経過と重量変化の過程を図-1に示す。ZnOを含有する場合、Zn量2.5%では重量増加のピークがZnOを含有しないTiO₂塗膜のブランクより小さいが、その後の重量減少についてはブランクとほぼ同様の傾向を示す。

Zn量5.0%では、重量の増加が小さく、また減少も緩慢で、低級酸化物の放出が少ないことが認められる。

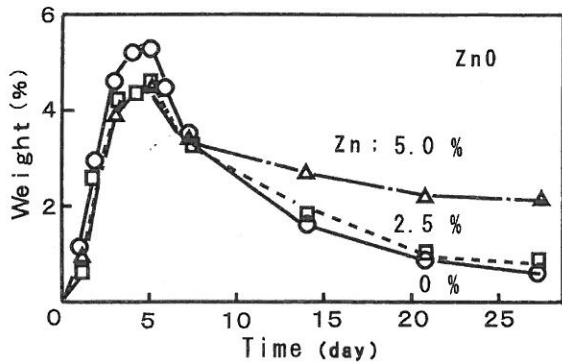


Fig. 1 Weight change of zinc white coating film with time.

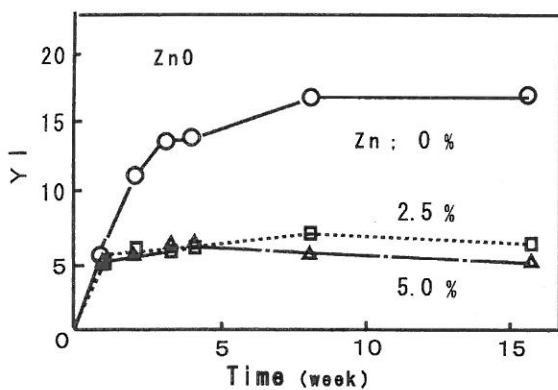


Fig. 2 Change of yellowness (YI) of zinc white coating film with time.

3.2 黄色度の変化

黄色度の変化を図-2に示す。ブランクでは8週目まで黄色度が増加しており、その後、平衡状態に達している。ZnO塗膜についてはZn量2.5%では8週目までわずかに増加するものの、著しくその度合いが小さく8週目を境にやや減少に転ずる。Zn量5.0%添加のものも同じ傾向を示し、ほぼ4週目で平衡状態に達していることが認められる。この結果、酸化過程において、乾性油の二重結合の切断が起こりラジカル停止による、共役なケトンやキノン物質の生成が阻害され黄変が低いものと推測される。

3.3 赤外スペクトル変化

ブランクとZn量を5.0%添加した場合の時間経過に伴うスペクトル変化を図-3、および図-4に示した。ブランクでは3日目から4週間目にかけてO-H吸収帯である 3400cm^{-1} 付近が大きくなるとともに、 3000cm^{-1} 付近のC-H伸縮帯にかぶさるように幅広く、ゆるやかな吸収が出現する。前者は自動酸化に伴うパーオキシドやアルコールの生成によるものであり、後者は遊離脂

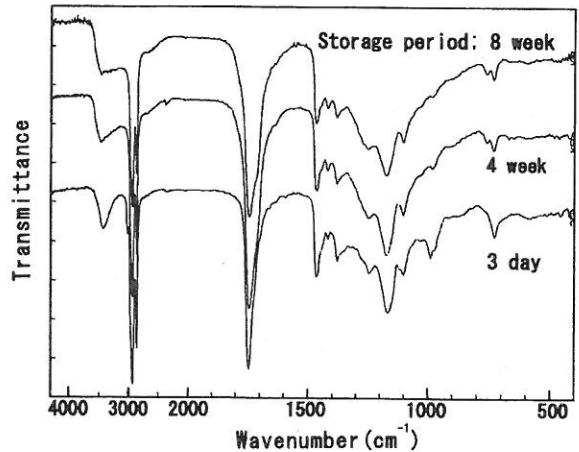


Fig. 3 Change of FT-IR spectrum of titanium white coating film without zinc with time.

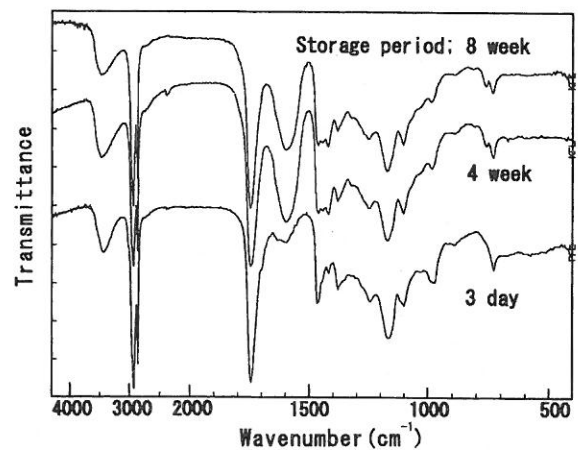


Fig. 4 Change of FT-IR spectrum of zinc white coating film with time.

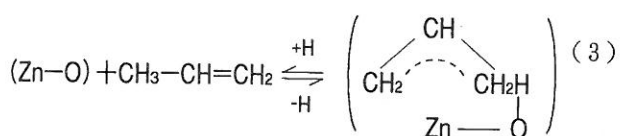
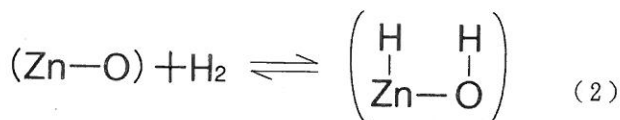
肪酸の二量体O-H伸縮振動によるものと考えられる。 1740cm^{-1} のエステル性カルボニルの部分は時間とともにやや 1700cm^{-1} 寄りに膨らみを生じているが、これはケトン類の生成と二量体化したカルボン酸のC=O伸縮の両方によるものと考えられる。 $980\sim 960\text{cm}^{-1}$ には、時間経過とともに水素ラジカルの脱離に伴うトランス二置換オレフィンの面外変角振動による吸収が出現する。このトランス二置換オレフィンのピークは時間の経過とともに減少していくのが分かるが、これは連鎖反応の過程でオレフィン自身がオキシドになったり、あるいは環化したりして、変化してしまうことによる。また、 720cm^{-1} のメチレン基の横揺れ振動は自動酸化に伴い、複雑に変化する。

図-4に示したとおり、ZnOの場合に特徴的なものは

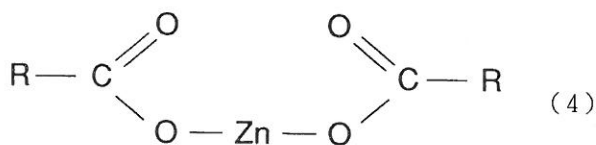
1600 cm^{-1} 付近での新たなピークの出現である。生成した亜鉛セッケンによるものと思われ、カルボン酸陰イオンの逆対称伸縮吸収帯である。カルボン酸陰イオンは1400 cm^{-1} 付近にも弱い対称伸縮吸収帯をもつので、1400~1500 cm^{-1} にかけて波形が少し変化している。また、ブランクで見られた3400 cm^{-1} 付近の幅広い吸収の出現がゆるやかであり、1700 cm^{-1} 寄りのC=O伸縮振動吸収体に膨らみを生じていない。

乾性油の自動酸化はラジカル反応であるため、非常に複雑な経過を経て様々な二次生成物を作り出す。Hラジカルの脱離から始まってトランス転移、共役系への移行により、アリル位にヒドロパーオキシドを持ったシーストランス、トランストランス共役体が生成する。

次には、C-O-C、C-O-O-Cの橋かけ、共役位置にあるケトンの生成、Cラジカル同士のラジカルカップリング、 α -ジケトンの生成などが次々に起こり、ZnOがこれに関与した場合にはさらにこれが複雑になる。ZnOが多量の水素を吸着する性質のあることはよく知られている⁶⁾。この吸着は物理吸着ではなく、式(2)のように解離して吸着しているものであり、吸着分子がプロペンのようなアリル型のものでは、式(3)のような π -アリル中間体となることが分かっている⁷⁾。



また、酸素の存在によりアリル型の酸化反応も起こるが、触媒反応の条件では完全酸化まで進んでしまう。少なくともZnOの付近ではこういった π -アリル中間体が生成していると考えられる。ここで π -アリルが吸着酸素 O_2 -1分子と反応し、式(4)のようなセッケンを生成し、C-C結合が寸断されていると考えられる。



この金属セッケンは水分の存在下、しだいに脂肪酸へと変化し、ZnOが再び活性種となるものと推測される。

ZnOのアタック位置について、前報では、エステル部分を直接アタックするように考えていたが、C-Oの結合エネルギーはC-Cよりも大きく、かつZnOの性質から考えてアリル位をアタックしていると考えることが最も妥当である。乾燥したZnO塗膜上に新たに乾性油をベースとした絵具を上塗りした場合、表面に存在している活性なZnOと乾性油が上記のような反応を起こし、部分的に寸断しながら他方で酸化重合も同時に起こっており、そのために割れが発生したと考えるのが合理的である。

また、ZnOを添加した塗膜では、カルボニル化合物を経由する過程が劣化の主反応ではなく、酸化重合過程において酸化開裂が起き高級脂肪酸イオン(RCOO^-)を生成する。そのため自動酸化に伴って生成する共役なケトンやジケトンなどの生成が阻害される。

その結果、黄変がしにくく、塗膜の形成が阻害されるものと推測される。

以上の赤外スペクトルの結果による想定を、さらに、GC-MSを使って生成物の分析を行った。

3.4 GC-MSによる結果

リノール酸メチルを用いた TiO_2 塗膜ではGC-MS分析物として、図-5に示すA、Bの、2種の化合物が検出される一方、ZnO塗膜では、図-6に示す13.5分のところに1種の化合物が現れている。重量分析の結果、ZnOで生じた化合物は、 α 、 ω 型二塩基酸誘導性であり、出発物質であるリノール酸メチルエステルが、そのオレフィン部で酸化を受け、酸化開裂した化合物を示している。ところが TiO_2 での生成物からは、A、Bいずれも二塩基酸エステルを示す結果は得られず、A、Bともに長鎖オレフィンアルコールあるいは長鎖メチルケトンを示した。このため、ZnO塗膜ではオレフィン部の酸化が優先的に進み、 TiO_2 と異なる挙動を示すことが推測された。

リノール酸メチルとZnOとの反応ではすでにもとのリノール酸メチルはほとんどなく、また、高分子状のものも認められない。

ZnO塗膜上では、式(5)を経て、ジメチルノナンジエートが生成したものと推測できる。

リノール酸メチルの場合は二重結合が9、12位にあるが、 π -アリル中間体を経て、酸化開裂が起こったと仮定すると、ジメチルノナンジエートと低分子の化合物になると考えられる。低分子化合物は揮散し、また飽和炭化水素は紫外部が不活性であり、結果としてジメチル

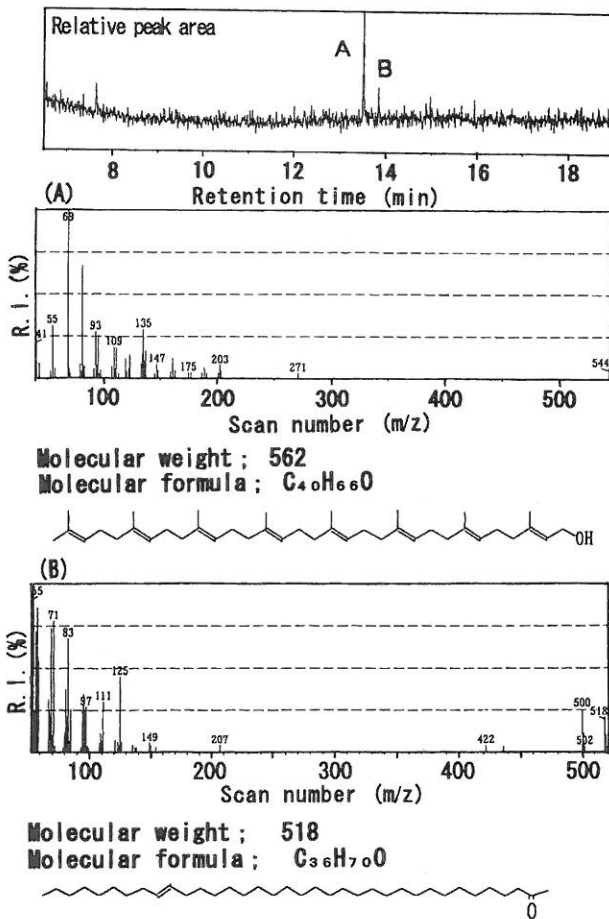
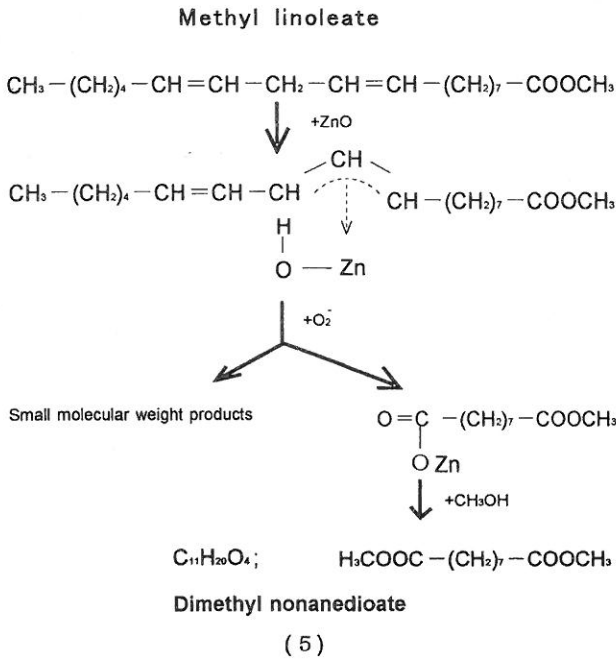


Fig. 5 Results of GC-MS analysis of titanium white coating film without zinc after eight weeks.

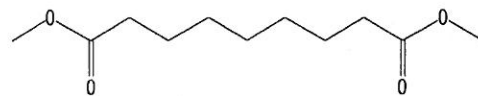
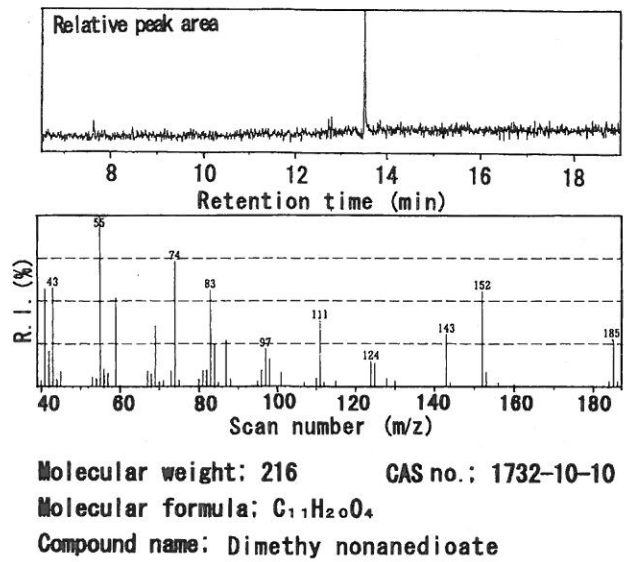


Fig. 6 Results of GC-MS analysis of zinc white coating film after eight weeks.

ノナンジエートのみが検出されるはずであり、GC-MSの結果と一致することが確認された。

本研究において、ご鞭撻を賜った大阪市立工業研究所中村正樹副主幹に深く感謝致します。

文 献

- 1) 広田勝也, 信岡聡一郎: 色材, 55, 623 (1982).
- 2) 竹下寿雄, 宮内徳之, 今井玲子: 色材, 39, 189 (1965).
- 3) “油脂化学便覧”, 日本油化学協会編, 丸善, p. 507 (1971).
- 4) 旗知昭久: “脂肪酸化学”, 幸書房, p. 161(1974).
- 5) 牧島 博, 豊田常彦, 岡村憲昭: 色材, 44, 156 (1971).
- 6) 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄: “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社, p. 55 (1984).
- 7) 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄: “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社, p. 59 (1984).

Deterioration Mechanism of White Colorant in Painting

Hiroaki KOSUGI * and Katsuya HIROTA *

**Holbein Works, Ltd.,
4-10-52 Yokoshoji, Higashi-Osaka, 579-8063 Japan*

Abstract

For the investigation of the formation and deterioration mechanisms of oil painting films containing zinc oxide, the change of the weight and the yellowness of the films containing zinc oxide and titanium dioxide were measured and their FT-IR spectra were obtained. The films prepared from zinc oxide and an ester of fatty acid such as methyl linoleate were analyzed with GC-MS. The results of GC-MS after eight weeks proved that the general autooxidation was inhibited and a low-molecular ester was formed for the films containing zinc oxide. The films also showed little color change to yellow.

Key-words : Zinc oxide, Zinc soap, Radical termination, Low-molecular ester, Deterioration mechanism
