

# 油絵の保存について 第1報

アマニ油の硬化過程および塗膜に及ぼす雰囲気湿度と紫外線の影響

見 城 敏 子

## 1. 緒 言

乾性油塗膜の黄変は俗に焼けといわれて古くから研究が行なわれてきた。すなわち脂肪酸成分中に高度不飽和酸の多いもの程早く黄変し、また黄変は熱、湿気によって促進される。屋外では紫外線の作用があつて却つて黄変は起らないという事実は早くから知られており、この事実をすでに15～6世紀の画家が実際に利用している。

画家ド・ラングレー著<sup>1)</sup>の中で良質のアマニ油はうつくしいコハク色をした黄味を帯びた色であるが、水の中にアマニ油を入れて太陽に晒すことによって、黄味を減少させ、こくのある油が得られ、この油で練った絵具は生の油で練ったものより、たつぷりと筆につくパートが得られ、より光沢のあるマティエールが出来ると述べている。また岡鹿之助<sup>2)</sup>はくろずんだ油絵を明るい部屋にかけると元の明るい油絵に戻ると認めており、17世紀の画家がすでに油絵がくろずむと明るい部屋にかけて保存していたと述べている。

前者の場合、生の油を太陽に晒して粘度を出すことは油の酸化重合をある程度促進している点で科学的にもうなづかれるが、出来上がった油絵を紫外線に晒す後者の方法は、かんばしくないように思われる。われわれは油絵の長期保存法の確立を目的として、先ず油絵の主要成分であるアマニ油塗膜の乾燥(硬化)過程に及ぼす雰囲気湿度と紫外線照射の影響およびアマニ油硬化塗膜の各湿度中での紫外線による変化を研究した。

その結果、紫外線は塗膜作製直後のアマニ油塗膜の酸化を促進し、硬化を早めるが、アマニ油塗膜に対しては、さらに酸化を進めて、アマニ油重合膜の分子の開裂を生じ、このような紫外線によるアマニ油塗膜の硬化促進作用および劣化作用は共に高湿度で著しく促進され、低湿度では極めておそいことがわかった。

## 2. 実 験 方 法

竹下<sup>3)</sup>らの方法により口紙を用いて、顔料を含まない塗膜自体の黄変性を手軽に試験する方法を用いた。

方法は No. 51 東洋口紙を 40×50 mm を赤外反射用として 20×50 mm の大きさに切り、これに試料50 mg を注射器で滴下して試片を製作する。これを窒素を入れたデシケーター中に1時間入れて拡散させる。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 アマニ油の硬化過程

乾性油塗膜はトリグリセリドの酸化重合によって、できるものであるが、いわゆる硬化乾燥した段階においても重合反応は終了したわけではなく、表面は硬化しても内部はまだ盛んに重

合が進行し、一方表面では重合の連続としての分解、劣化反応が始まる。結局劣化も重合と同じく酸化反応であり、ただ酸化される場所がはじめ活性な二重結合ないし活性メチレンの部分であり、これに伴って重合が起こるが、後では他の部分が酸化され、結合の開裂が起こってくる。

黄変の原因機構について最近かなり研究が行なわれてきているが、Johnston<sup>4)</sup>らは各種脂肪酸、多価アルコール成分の乾性油塗膜黄変に対する影響を詳しく研究し、オレイン酸、リノール酸、エレオステアリン酸、リノレン酸の順に黄変の程度が大きくなり、また多価アルコール類は黄変しない。またこの黄変は暗所の方が明るい所よりひどく、50~100日で最高に達し、その後は進行しないかまたは黄色さが減ってくると報告している。

著者らも分光光度計で測定し、図-1~図-8から色相、明度、彩度を求めた。

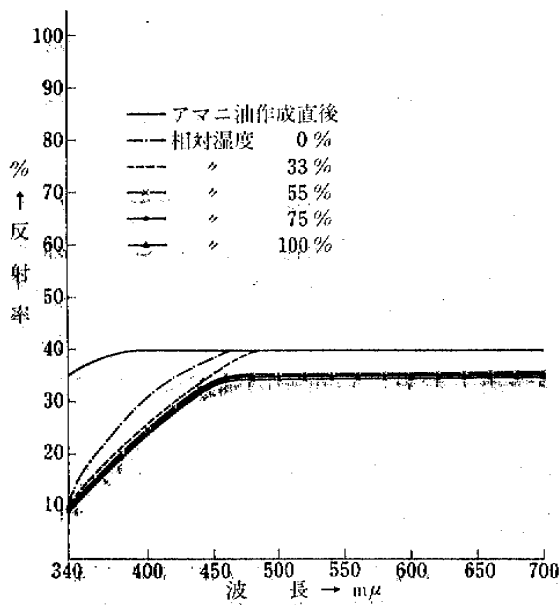


図-1 Reflectance of linseed oil in the dark room after 18 days  
暗室中 (18日後)

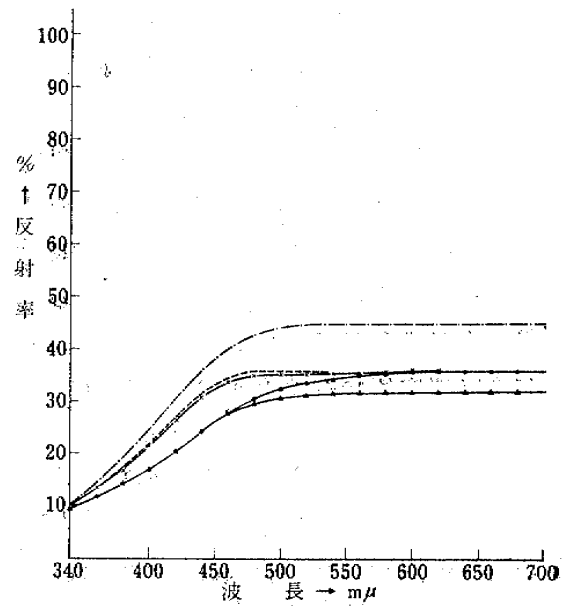


図-2 Reflectance of linseed oil in the dark room after 40 days  
暗室中 (40日後)

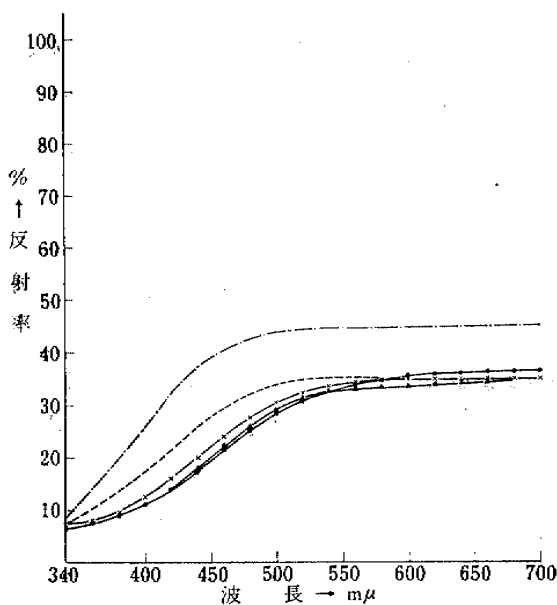


図-3 Reflectance of linseed oil in the dark room after 65 days  
暗室中 (65日後)

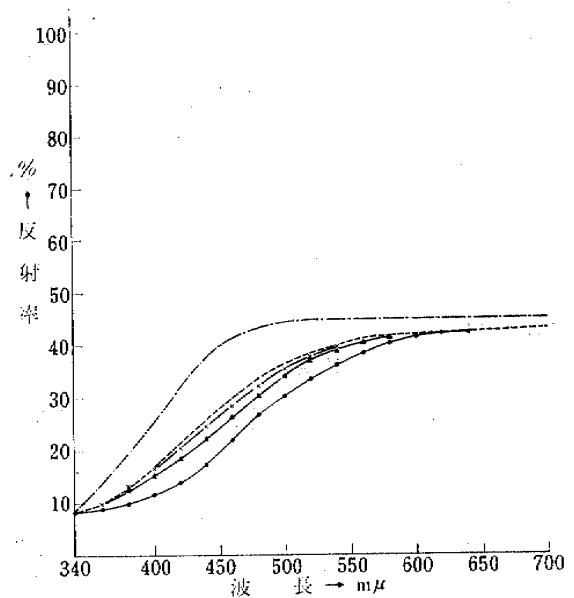
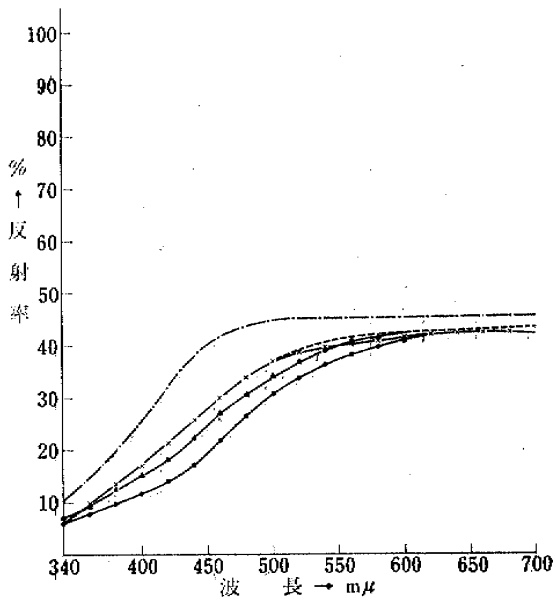
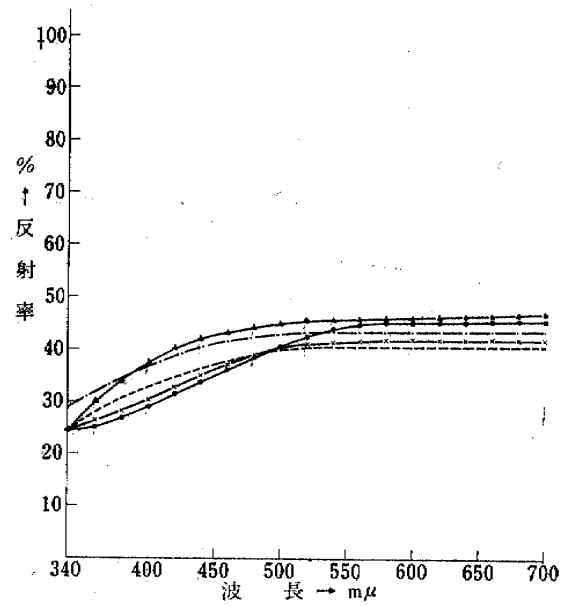


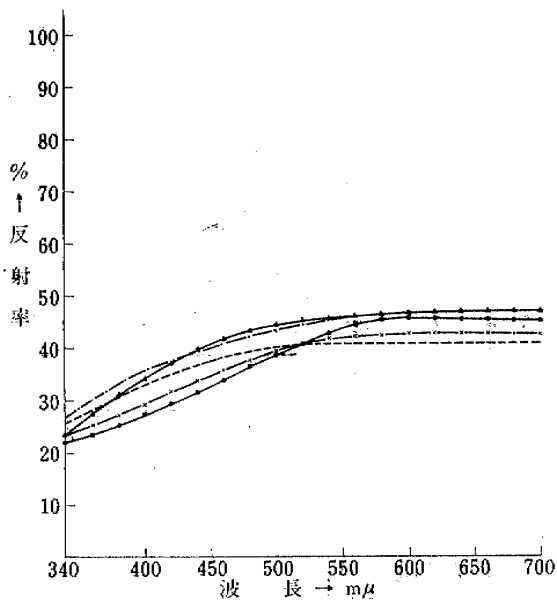
図-4 Reflectance of linseed oil in the dark room after 90 days  
暗室中 (90日後)



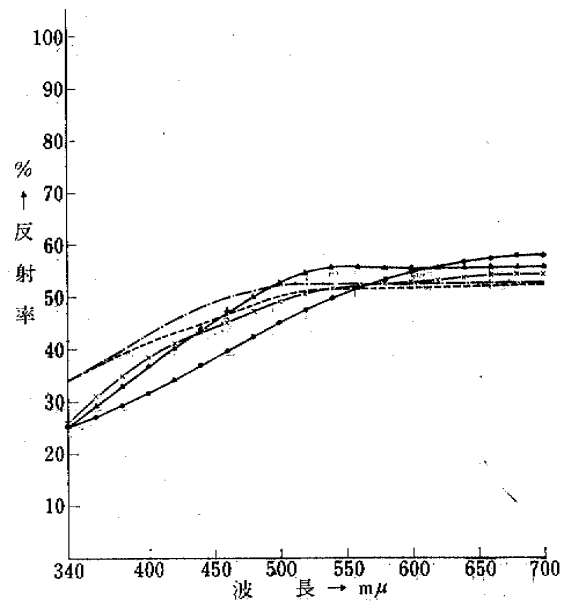
図—5 Reflectance of linseed oil in the dark room after 150 days  
暗室中 (150日後)



図—6 Reflectance of linseed oil in the irradiation of ultra violet light after 40 days  
紫外線照射 (40日後)



図—7 Reflectance of linseed oil in the irradiation of ultra violet light after 65 days  
紫外線照射 (65日後)



図—8 Reflectance of linseed oil in the irradiation of ultra violet light after 90 days  
紫外線照射 (90日後)

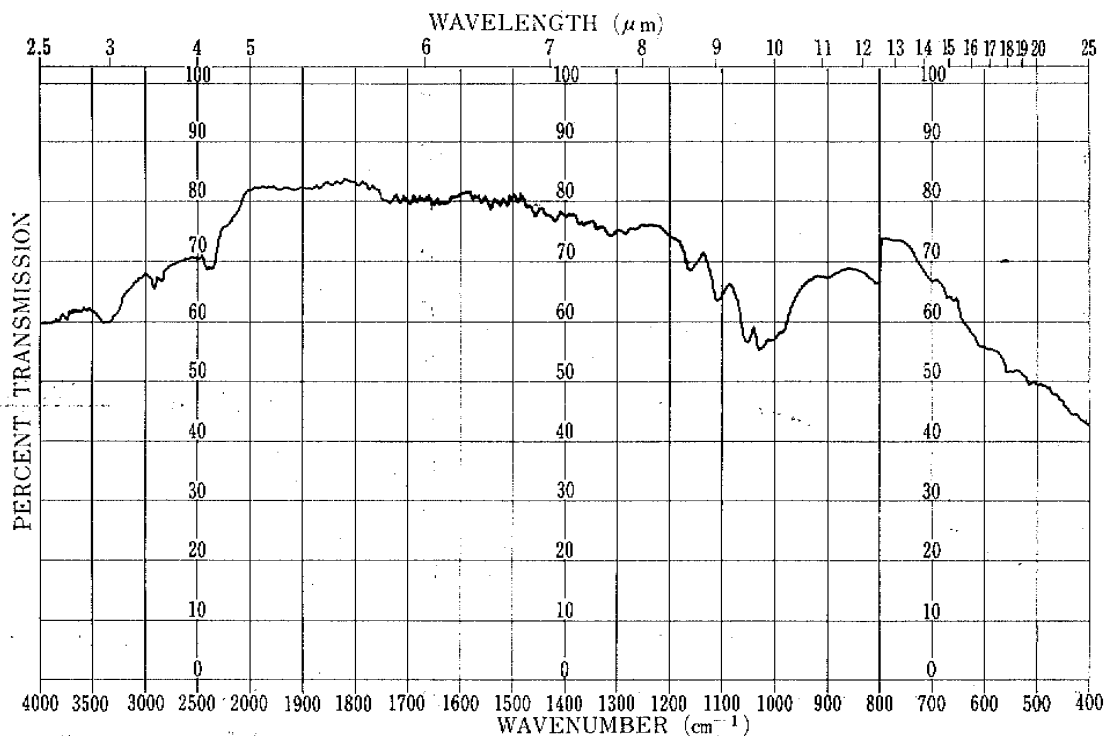


図-9 濾紙の赤外吸収スペクトル Infra red absorption spectrum of filter paper

表-1 マンセル方式による色表示

Color indication of linseed oil based on Munsel color system

暗 室 中

紫 外 線 照 射

| 相対湿度 0%  | 18日  | 40日  | 65日  | 90日  | 150日 | 相対湿度 0%  | 40日  | 65日  | 90日  |
|----------|------|------|------|------|------|----------|------|------|------|
| 色 相      | 10Y  | 10Y  | 10Y  | 10Y  | 10Y  | 色 相      | 10Y  | 7.5Y | 7.5Y |
| 明 度      | 6.78 | 7.06 | 7.10 | 7.10 | 7.12 | 明 度      | 7.02 | 7.16 | 7.68 |
| 彩 度      | 0.2  | 0.5  | 1.0  | 1.4  | 1.4  | 彩 度      | 0.5  | 0.8  | 0.6  |
| 相対湿度33%  |      |      |      |      |      | 相対湿度33%  |      |      |      |
| 色 相      | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 色 相      | 10Y  | 7.5Y | 7.5Y |
| 明 度      | 6.77 | 6.46 | 6.34 | 6.60 | 6.77 | 明 度      | 6.81 | 6.84 | 7.53 |
| 彩 度      | 0.3  | 0.6  | 1.2  | 2.4  | 2.5  | 彩 度      | 0.6  | 0.6  | 0.7  |
| 相対湿度55%  |      |      |      |      |      | 相対湿度55%  |      |      |      |
| 色 相      | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 色 相      | 7.5Y | 8Y   | 7.5Y |
| 明 度      | 6.45 | 6.46 | 6.34 | 6.65 | 6.77 | 明 度      | 5.95 | 0.4  | 7.50 |
| 彩 度      | 0.4  | 0.8  | 1.5  | 2.8  | 3.0  | 彩 度      | 0.6  | 0.7  | 0.8  |
| 相対湿度75%  |      |      |      |      |      | 相対湿度75%  |      |      |      |
| 色 相      | 5Y   | 5Y   | 5Y   | 5Y   | 5Y   | 色 相      | 7.5Y | 8Y   | 7.5Y |
| 明 度      | 6.45 | 6.37 | 6.24 | 6.57 | 6.55 | 明 度      | 7.06 | 7.01 | 7.50 |
| 彩 度      | 0.4  | 1.5  | 2.7  | 3.5  | 3.6  | 彩 度      | 1.5  | 1.5  | 1.8  |
| 相対湿度100% |      |      |      |      |      | 相対湿度100% |      |      |      |
| 色 相      | 5Y   | 5Y   | 7.5Y | 7.5Y | 7.5Y | 色 相      | 10Y  | 10Y  | 10Y  |
| 明 度      | 6.45 | 6.12 | 6.20 | 6.72 | 6.73 | 明 度      | 7.20 | 7.21 | 7.55 |
| 彩 度      | 0.4  | 1.2  | 2.1  | 2.8  | 2.7  | 彩 度      | 0.5  | 0.8  | 0.2  |

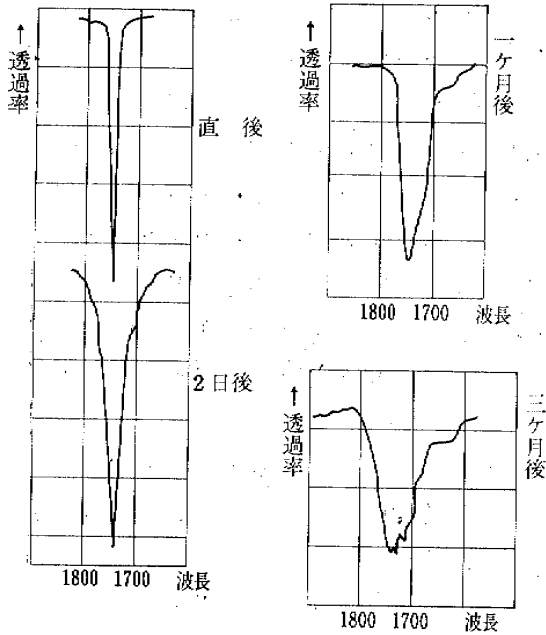
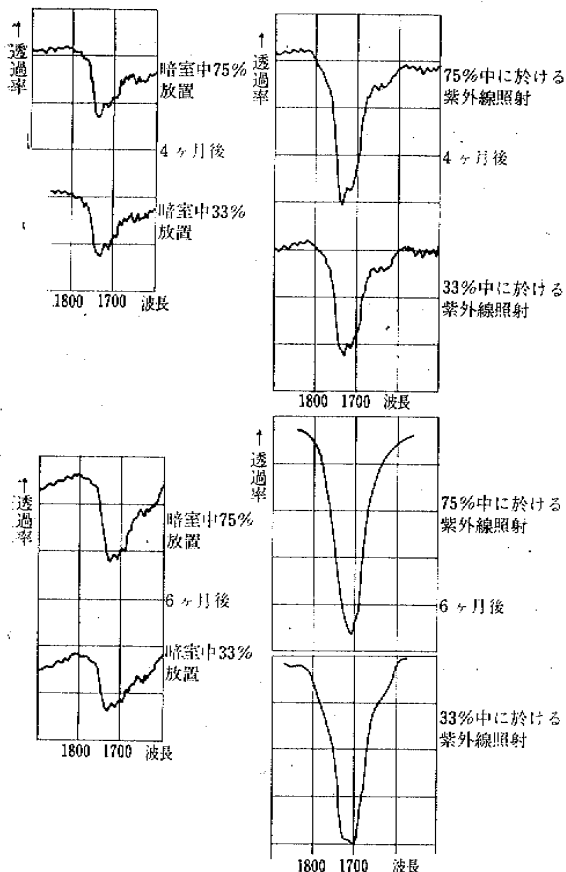


図-10 初期におけるアマニ油の赤外線スペクトル (IR) 変化  
Change in I.R. absorption of linseed oil at earlier stages



暗室中4~6か月後のアマニ油の変化  
Change in I.R. absorption of linseed oil after 4 and 6 months in the dark

紫外線照射下4~6か月後のアマニ油の変化  
Change in I.R. absorption of linseed oil after 4 and 6 months under U.V. irradiation

図-13

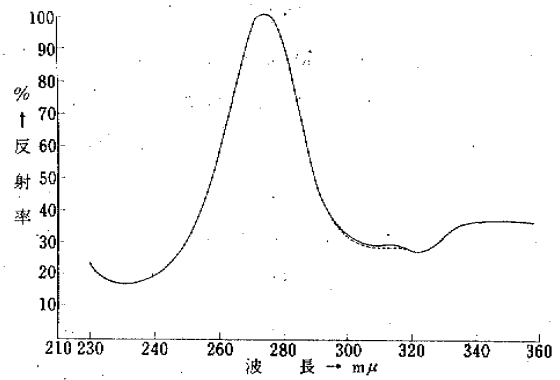


図-11 暗室中におけるアマニ油の紫外線吸収スペクトルの初期変化  
Change in ultra violet spectrum of linseed oil during the initial stage in the dark room.

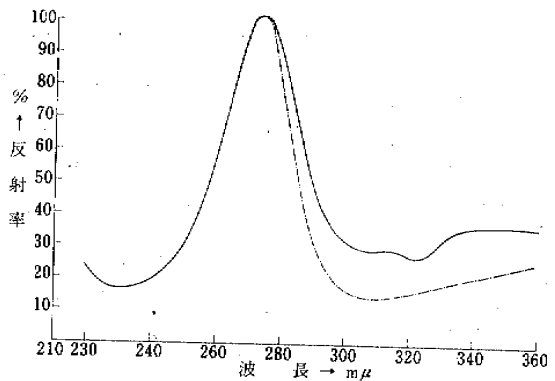


図-12 紫外線照射下におけるアマニ油の紫外線スペクトルの初期変化  
Change in ultra violet spectrum of linseed oil during the initial stage under the irradiation of ultra violet light.

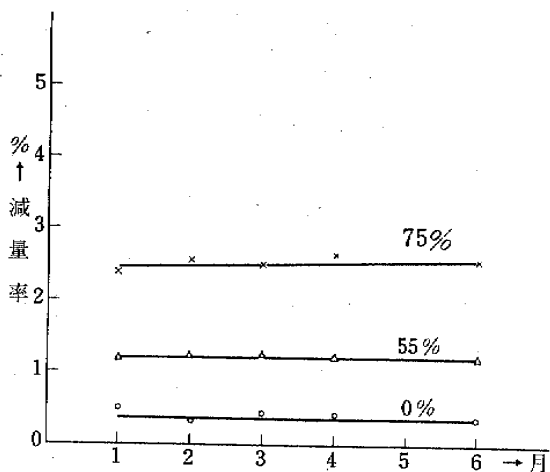


図-14 紫外線照射によるアマニ油塗膜の減量変化  
Weight loss of linseed oil films under U.V. irradiation

アマニ油塗膜は塗膜形成時には、ほとんど無色（明度 6.78）であるが、表—1 からわかるように暗室（20~25°C）に保存しておくこと次第に 5~10 Y の間の色相に着色してくる。概して湿度の低いものは青味が強く（10 Y）、高いものは赤味である（5 Y）。また経時中の色相変化はほとんど見られない。明度は R. H. 0% では時間と共に次第に増加するが、R. H. 33% 以上では初め 2 ヶ月は減少し、その後増加し、減少の割合は湿度が高いもの程大きい。彩度はいずれも経時により次第に増加しているが、湿度の低い方が増加が少ない。また色相、明度、彩度共に 3 ヶ月でほぼ変化が終了しており、このことは従来いわれている説と一致している。しかし以上のことから明らかなように黄変（彩度の増加）は一般に高湿度程顕著である。特に R. H. 75% の場合に最も大きい。従って日光に晒さなくとも、湿度を R. H. 0% 付近に保つことにより高湿度（R. H. 75%）の約 1/3 の黄変に止めることが可能である。

一方塗膜形成直後から紫外線を照射した場合には、予期したとおり黄変度は極めて低く、黄変はするが約 3 ヶ月あとで比較すると暗室の場合の約 1/3~1/2 に過ぎない。しかし明度の増加が著しく、特に 2 ヶ月から 3 ヶ月の間で非常に増大している。

口紙自体の色の湿度による変化も考えねばならないが、R. H. 0~75% の間で明度、彩度、色相は 5 RP 9.2/2.0 でほとんど有意の差は認められなかったので、上記の変化は概ねアマニ油の空気中での変化を示すものとして差支えないと考えられる。

以上の変化を赤外線吸収スペクトル（ATR 法）図—10 で見ると作成直後はアマニ油の特性  $1740\text{ cm}^{-1}$  の吸収のみであるが、時間の経過とともに次第に  $1710\text{ cm}^{-1}$ 、 $1700\text{ cm}^{-1}$ 、 $1690\text{ cm}^{-1}$  に新しい吸収が現われ、しかも次第に増加するので、この付近の吸収帯がふくらむが、紫外線照射の場合の方がこれらの変化が速かに起こり、また高湿度の方が低湿度よりも著しい。

またアマニ油は初期に  $308\text{ m}\mu$ 、および  $321\text{ m}\mu$ （図—11）に吸収をもつがこれらの吸収は図—12 のように時間の経過と共に減少する。

Kummerow らは  $1710\text{ cm}^{-1}$  より長波長（低波数）側の吸収の広がりには明らかに各種飽和、不飽和アルデヒド、ケトンその他のカルボニル化合物によるものと考えており、ヒドロペルオキシドの分解により生成するといわれている。また Bawn, Skellon らはヒドロペルオキシドの分解によって生じた  $\text{RO}\cdot$ 、 $\text{ROO}\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ 、などの基が 2 個結合することによって  $\text{C—O—C}$ 、 $\text{C—O—O—C}$ 、結合などができ、これが重合乾燥の原因であるとする説を出しているが、乾性油の酸化重合の際には、本研究でも明らかに示しているように種々のカルボニル化合物の生成が特徴である。従ってアマニ油を空気中に放置する際におこる黄変は  $1710$ 、 $1700$ 、 $1690\text{ cm}^{-1}$  等の諸種のカルボニル基の生成および  $308\text{ m}\mu$ 、 $321\text{ m}\mu$  の吸収（恐らく共役二重結合に関係すると思われる）の減少と相関々係が深いと考えられるが明らかではない。

図—13 から明らかなように 3 ヶ月位経過すると極大吸収波長が  $1740\text{ cm}^{-1}$  から  $1710$ 、 $1700$ 、 $690\text{ cm}^{-1}$  の順に次第に長波長側に移るとともに短波長側の吸収が順次消失する。

極大吸収移動速度は紫外線照射の場合の方が暗室放置にくらべて、はるかに大きく且つこの紫外線の促進作用は高湿において特に著しい。一方田中らは空気中に放置したアマニ油がはじめ重量増加するが、3 ヶ月以後徐々に減少することをみとめている。

### 3—2 塗膜の劣化

次に 3 年間暗室（20~25°C）中に放置したアマニ油を R. H. 0, 55, 75% に放置した場合、R. H. 75% に放置し紫外線を照射したものは鉛状にとけて糸を引き、R. H. 55% は少々その傾向はあるが顕著ではない。R. H. 0% は変化がなかった。重量変化も図—14 のように R. H. 75%、55% の順に減量が多い。R. H. 0% はほとんど変化がない。上記と同じアマニ油膜を別に

R. H. 75%, 55%の暗室に放置したところ、重量も状態もほとんど変化がなかった。

以上のことからアマニ油および塗膜を高湿度中で紫外線を照射すると硬化促進作用および劣化作用の影響が大きいということがわかった。

アマニ油膜を用いて製作された油絵の黄変防止のため、初期（はじめから3ヶ月位）に紫外線を照射することは十分に価値があり、乾燥促進効果もあって好ましいが、作製後長時間（例えば1年以上）を経過したものに対しては紫外線照射は劣化を速める以外益はない。古い油絵はなるべく日光直射をさけた方がよく、また湿度はなるべく低い方がよいことは明らかである。

#### 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，1969年。
- 2) 岡 鹿之助著：油絵のマティエール，美術出版社，1969年7月20日。
- 3) 竹内，宮内，今井：色材協会誌，Vol. 38（1965）No. 4 p. 254
- 4) R. A. Johnston, E. G. Fitzgerald: *Offc. Dig. Federation Paint Varnish Production Clubs*, Vol. 27 (1955) pp. 280-6
- 5) S. S. Chang, F. A. Kummerow: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, Vol. 30 (1953) PP. 403

## Résumé

Toshiko KENJO: The Hardening Process of Linseed Oil and the Effect of Atmospheric Humidities and Ultraviolet Ray on its Film.

Yellowing in films of drying oils, which is conventionally called "burning" has long been studied and it has been known that the higher the content of highly unsaturated acids in the composition, the faster yellowing occurs. It has also been found that yellowing is accelerated by heat and moisture. The fact that yellowing rather does not occur in the open air has been recognized from old and actually utilized already by some painters between the 15th and 16th centuries. A painter, de Langré described in his book that high quality linseed oil has beautiful, yellowish, amber-like color but when it is exposed to the sun light in water it decreases in yellowness to yield a highly viscous oil and that paints produced by use of the resulting oil can be picked up in larger quantity by the brush and that it gives more lustrous material than those from the original raw oil. Another painter, Shikanosuke Oka also stated that the original brightness of darkened oil paintings was restored when left in bright room. Painters in the 17C. hung darkened paintings in a bright room for the purpose of conservation. The former approach mentioned above is understandable from the fact that the exposure of the raw oil to the sun light for thickening would promote to some extent the oxidation and polymerization of the oil but the latter approach in which finished paintings are exposed to the sun light containing ultraviolet ray is considered undesirable.

For the purpose of establishing a method useful for conserving oil paintings over a long period of time, the present author has investigated as a first step the effect of atmospheric humidity and exposure to ultraviolet on the drying (hardening) process of films of linseed oil which is a main ingredient of oil paints, and also the change in hardened films of linseed oil induced by irradiation of the ultraviolet ray in several locations of different humidity. It has been found that in the earlier stage of its irradiation, the ultraviolet ray promotes the oxidation of the films to cause them to harden rapidly but on continuing the irradiation the oxidation further proceeds to cause to split the molecules of the hardened films and that both these actions are markedly enhanced in higher humidities and vice versa.