

報 文

## 近赤外励起フーリエ変換ラマン分光法による油絵具の二酸化窒素及び二酸化硫黄による硬化及び劣化反応の検討

内田 太郎<sup>1</sup>, 吉田亜由美<sup>1</sup>, 高橋佳菜子<sup>1</sup>, 樋口精一郎<sup>®1</sup>

Curing and degradation reactions of oil paints exposed to environmental pollutants (NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>) as studied by NIR-excited Raman spectrometry

Taro UCHIDA<sup>1</sup>, Ayumi YOSHIDA<sup>1</sup>, Kanako TAKAHASHI<sup>1</sup> and Seiichiro HIGUCHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, School of Education, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

(Received 9 January 2004, Accepted 26 March 2004)

The curing and degradation of oil paint thin films exposed with air pollutant gas *i.e.* NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> were investigated in terms of the functional group level by NIR-excited fourier transform Raman spectroscopy. It was shown that the actions of NO<sub>2</sub> gas and SO<sub>2</sub> gas for paint films were clearly different between NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> for oil paints containing the inorganic and the organic pigments.

**Keywords** : Raman spectroscopy; NIR-excited FT-Raman spectroscopy; curing and degradation reaction of oil paints; air pollutant gas (NO<sub>2</sub> gas and SO<sub>2</sub> gas).

### 1 緒 言

環境ホルモンやダイオキシンといった言葉が注目を集め、大気汚染や水質汚濁といった問題があたかも過去のこのように置き去りにされている感は否めない。現状は、いろいろな対策がとられているにもかかわらず、二酸化硫黄や二酸化窒素の排出がなくなってしまったわけではない。また新たな化学物質が大気中に放出され、人の健康を脅かしており、過去のこととは見過ごせない。その問題となっている NO<sub>2</sub> や SO<sub>2</sub> が与える影響の 1 つに「文化財の溶解」がある。排出増加が止まらなければ、今は昔と変わらず残されている多くの名画が、このような大気汚染によって影響を受ける可能性がある。前研究<sup>1)</sup>で著者らは、油絵具の硬化反応、劣化反応のメカニズムは、初期段階での酸化反応の際生成した共役二重結合を主とした、二重結合のラジカル付加結合であるとした。そこで著者らは、この油絵具の光化学硬化、劣化反応を前提とし、最も深刻化し

てきており、腐食性のある二酸化窒素、二酸化硫黄を取り上げ、これらが油絵具にどのような影響を及ぼすのかを、試料形態の自由度が大きく、蛍光のバックグラウンドの少ない近赤外励起フーリエ変換 (FT) - ラマン分光法を用い、無機顔料を含んだ ZnO White 及び TiO<sub>2</sub> White、有機顔料を含んだ Vermilion Hue 及び Pure Red を用いてこれらのガスの影響を官能基レベルで明らかにすることを目的とした。

### 2 実 験

#### 2・1 試料材料

試料材料は、無機顔料絵具、ZnO White (Zinc White) 及び TiO<sub>2</sub> White (Titanium White) は市販のもので、サククレパス (株) ヌーベル絵具センターに提供いただいた。また、アゾ系顔料絵具は、(株)クサカベの市販の油絵具 Vermilion Hue 及び Pure Red を用いた。これらは、一般的に使用頻度の高い油絵具である。

<sup>1</sup> 長崎大学大学院教育学研究科: 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

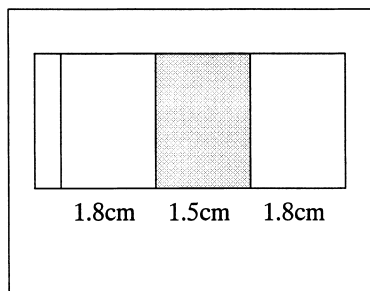


Fig. 1 The outline of oil paint films

## 2・2 試料調製

試料調製は以下の方法で行った。

- ① Fig. 1 のようにスライドガラスに 1.5 cm の間隔を開け、0.4 mm 厚のビニルテープをはる。その間げきに各種の油絵具をそれぞれペインティングナイフで塗り、ビニルテープと同じ高さになるように平らに塗り、ビニルテープをはいだ。
- ② ① で作製したものを、NO<sub>2</sub> ガスを満たした容器、SO<sub>2</sub> ガスを満たした容器にそれぞれ入れ、ふたをした。
- ③ 一定時間室温で放置したものを測定試料とした。また、比較のためにガラス容器に試料だけを入れたものも測定した。

## 2・3 装置及び測定法

ラマンスペクトルの測定は、日本電子製 RS-RSU 200 フーリエ変換ラマン分光光度計を用いて行った。励起光源としては、Spectron 製 SL300 型 Nd:YAG レーザーを用い、1064 nm の発振線を出力 100 mW で使用した。また、検出器は InGaAs 半導体検出器を用いた。ラマンスペクトルの分解能は 4 cm<sup>-1</sup> で、積算回数は 100 回であった。

## 3 結果及び考察

### 3・1 通常の雰囲気中の油絵具のラマンスペクトル

まず通常状態の ZnO White 及び TiO<sub>2</sub> White のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。これらの目立ったバンドが一致している。また、油絵具は、顔料と乾性油を練り合わせた色材である。これらの条件から、ZnO White 及び TiO<sub>2</sub> White のスペクトルは、乾性油として用いられている、サフラワ油のスペクトルと考えられる。主なものを見ていくと、3100~2800 cm<sup>-1</sup> 辺りで見られるバンドはすべて乾性油の主成分であるリノール酸などの不飽和脂肪酸の C-H 結合に関するバンドである。Table 1 に、ZnO White 及び TiO<sub>2</sub> White の帰属を示す。

Fig. 3 に ZnO White を用いて、時間経過の強度変化を分かりやすいようにグラフにした。変化が大きいと思われ

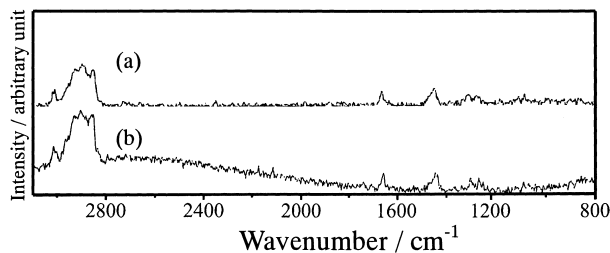


Fig. 2 Raman spectra of ZnO White and TiO<sub>2</sub> White of the usual condition

(a) ZnO White, (b) TiO<sub>2</sub> White

Table 1 Probable assignment of the bands in Fig. 1<sup>1)</sup>

Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Assignment
3008	C-H stretching of -CH=CH- group
2960	C-H asymmetric stretching of -CH <sub>3</sub> group
2930	C-H asymmetric stretching of -CH <sub>2</sub> group
2892	C-H symmetric stretching of -CH <sub>3</sub> group
2873	C-H stretching of -CH <sub>3</sub> group
2851	C-H symmetric stretching of -CH <sub>2</sub> group
1745	C=O stretching of esters
1660	C=C stretching of <i>cis</i> -CHR=CHR' group
1457	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> bending
1445	-CH <sub>3</sub> degeneracy bending, -CH <sub>2</sub> scissoring
1439	-CH <sub>2</sub> bending
1300	-CH <sub>2</sub> twisting
1265	C-H bending of <i>cis</i> -CH=CH- group
1072	C-O stretching

る 26 時間後までの強度変化を、横軸に時間、縦軸に強度をとってプロットした。この強度変化は前報<sup>1)</sup>での強度変化と同じで、3000 cm<sup>-1</sup> 辺りの C-H 伸縮振動に関するピークの減少は、水素の引き抜き反応が起きていると考えられる。また、1660 cm<sup>-1</sup> の C=C 伸縮振動は、塗膜形成の際に炭素分子が重合していくときに C=C 二重結合が開裂しているものと考えられるので、油絵具の硬化反応が進んで塗膜が形成されているといえる。

また、有機顔料を含む Vermilion Hue, Pure Red のスペクトルを Fig. 4 に示す。低波数のピークについては、無機顔料を含む油絵具と異なり、サフラワ油のスペクトルと異なるため、その帰属は油絵具の顔料に関係していると考えられる。Table 2 及び 3 に Vermilion Hue, Pure Red それぞれのスペクトルの帰属を示す。通常の油絵具のラマン散乱強度の変化は、無機顔料と同様 Vermilion Hue, Pure Red 共に、0.5 時間後に強度が落ちた。それ以降は強度が強くなったり弱くなったりの繰り返しである。このことから、無機顔料と同様に、自動酸化反応による水素の引き抜きがあり、塗膜形成の際に炭素分子が重合し、C=C が開裂するものと考えられる。

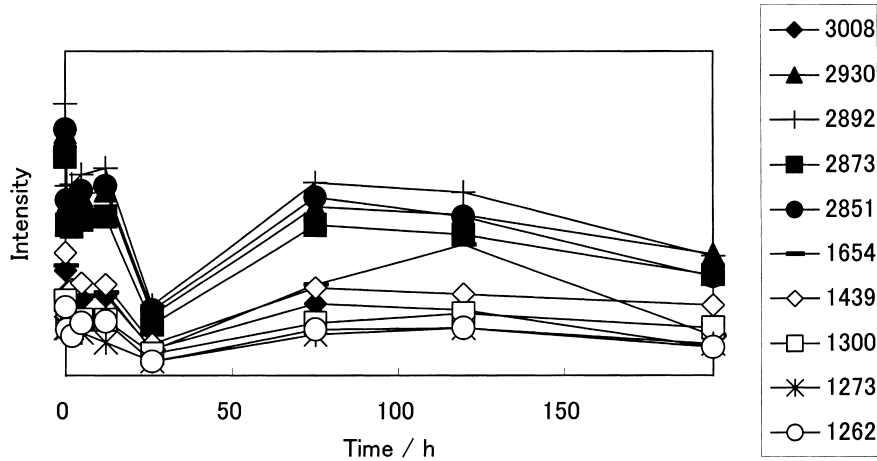


Fig. 3 The behavior of the intensities of the various bands of ZnO White films with respect to the air exposed time

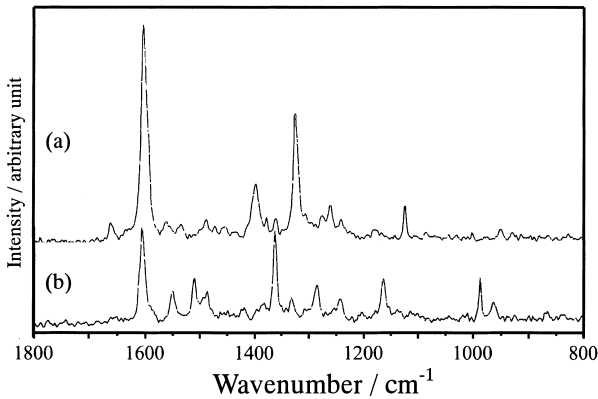


Fig. 4 Raman spectra of Vermilion Hue and Pure Red of the usual condition  
(a) Vermilion Hue, (b) Pure Red

Table 2 Probable assignment of the bands in Vermilion Hue<sup>2)</sup>

Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Assignment
1660	C=C stretching of <i>cis</i> -CHR=CHR' group
1600	C=C stretching of benzene ring
1533	N=N stretching of -N=N- group
1486	amide II of -CONH- group
1398	degeneracy stretching of -CH <sub>3</sub> group
1361, 1322, 1261	stretching of benzene ring $\nu_{19}$
1241	C-H symmetric stretching of -CH <sub>3</sub> group
1124	C-H symmetric bending of -CH <sub>3</sub> group
950	C-H symmetric stretching of -COO <sup>-</sup> group
669	C=C stretching of benzene ring
	amide III of -CONH- group
	-C-O antisymmetric stretching of phenol
	-C-O symmetric stretching of phenol
	N-H out-of-plane of -CONH- amide V

### 3・2 NO<sub>2</sub> ガス雰囲気中の油絵具のラマンスペクトル

#### 3・2・1 無機顔料を含む油絵具 Fig. 5 及び 6 に ZnO

White と TiO<sub>2</sub> White NO<sub>2</sub> ガス雰囲気中でのスペクトル変化を示す。

ZnO White では、油絵具の見た目の変化は、0.5 時間後から始まり、絵具は、黄変を生じ、2 時間後辺りから水分を生じ、26 時間後辺りから崩れ落ちてしまうほどに劣化した。他方、はっきりとしたスペクトルの変化が Fig. 5 で見て取れる。最も目につくのが 1057 cm<sup>-1</sup> のピークの変化である。1057 cm<sup>-1</sup> のピークを見ていくと、他のピークに比べてかなりの強度の変化が見られる。NO<sub>2</sub> にさらした時間を横軸に、強度を縦軸にとったグラフを Fig. 7 に示した。図を見ると分かるように、ZnO White の 1057 cm<sup>-1</sup> のピークは、他のピークと比べてかなりピークが成長している。Fig. 5 では、多少変化しているほかのピークも、1057 cm<sup>-1</sup> のピークと並べて見るとほとんど変化して

Table 3 Probable assignment of the bands in Pure Red<sup>2)</sup>

Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Assignment
1604	stretching of benzene ring $\nu_8$
1550, 1510, 1486	N=N stretching of uncoupling -N=N- group
1384	stretching of benzene ring $\nu_{19}$
1361, 1322, 1286	amide II of -CONH- group
1243	degeneracy stretching of -CH <sub>3</sub> group
1166	C-N stretching of -CONH <sub>2</sub> group amide III
987	symmetrical bending of -CH <sub>3</sub> group
964	stretching of benzene ring
732	-CONH- amide III
	-C-O antisymmetric stretching of phenol
	-C-O symmetric stretching of phenol
	-C-O symmetric stretching of phenol
	N-H out-of-plane of -CONH- amide V
	NH bending of -NH- group

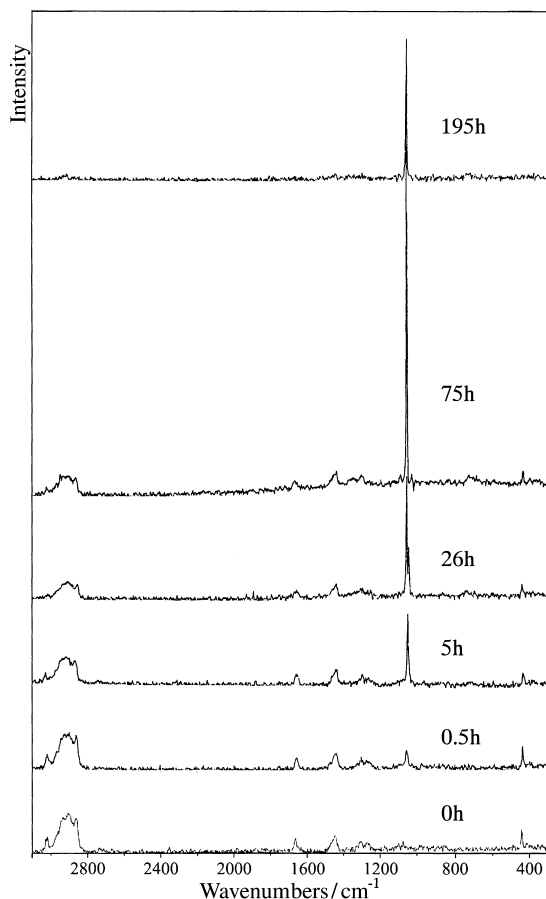


Fig. 5 The dependence of spectra of ZnO White oil paint films on the  $\text{NO}_2$  exposed time. The exposed times appear in this figure

いないように見える。

$\text{TiO}_2$  White では強度はそれほど大きくはないが、ピークが生じている。これは、 $\text{TiO}_2$  White の場合、もともとたいへん安定している物質のため、ZnO White に比べ  $\text{NO}_2$  ガスとの反応が低いと推測される。

これら、ZnO White 及び  $\text{TiO}_2$  White の  $1057 \text{ cm}^{-1}$  に現れるピークの帰属については、① 絵具の自動酸化反応の二次生成物であるアルコールのバンド ( $1080 \sim 1025 \text{ cm}^{-1}$ )、② ニトリル基  $-\text{C}\equiv\text{N}$  の C-C-C 伸縮振動 ( $1060 \sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ )、③ アゾ基の  $-\text{N}=\text{N}-$  の C-N 伸縮振動 ( $1060 \sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ ) が考えられる。ここで、この中から1つを決定するために、見た目の変化ともあわせて考えていく。

$\text{NO}_2$  ガス雰囲気中の ZnO White の見た目の変化は前述のとおり、表面は凹凸になり、色も黄変し、最後に崩れ落ちてしまうほどに劣化した。これと同様の変化が  $\text{TiO}_2$  White でも見て取れた。また、通常の油絵具では0.5時間後から急激に減少したバンドも  $\text{NO}_2$  ガス雰囲気中では少し穏やかになっている。このことから、通常は自動酸化反応という硬化反応を通して塗膜を形成していく油絵具も、

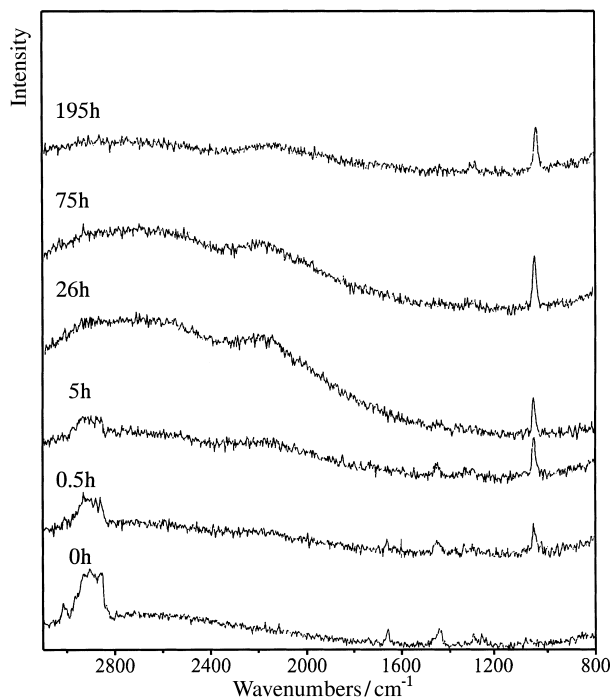


Fig. 6 The dependence of spectra of  $\text{TiO}_2$  White oil paint films on the  $\text{NO}_2$  exposed time

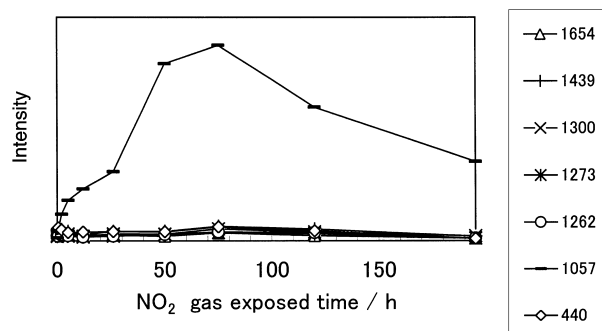


Fig. 7 The behavior of the intensities of the various bands of ZnO White films with respect to the  $\text{NO}_2$  gas exposed time

腐食性の強い  $\text{NO}_2$  ガスによって、反応の進行を妨げられると考えられる。実際、見た目の変化が見られた0.5時間後から、 $1057 \text{ cm}^{-1}$  のピークが現れた。他の状態の油絵具ではこのピークが見られないことから、 $\text{NO}_2$  ガスと油絵具が反応して他の生成物ができたと考えてよい。色の変化に着目すると、アゾ化合物は黄色、だいたい色、赤色系の色をもっている物質であるので、アゾ基  $-\text{N}=\text{N}-$  の C-N 伸縮振動ではないかと考えられる。以上のことを踏まえて反応機構を検討していく。最も多く含まれているリノール酸を例に考えていくと、自動酸化反応と同じように、まず二重結合に挟まれた11位の活性メチレンの水素が引き抜かれる。引き抜かれた水素は見た目の変化で水滴が出てきた

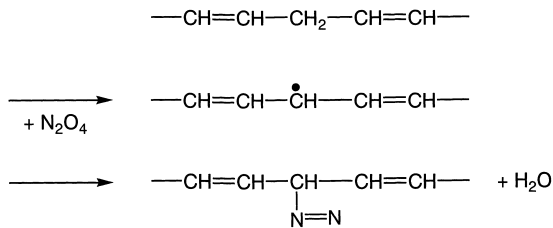


Fig. 8 The reaction of safflower oil and NO<sub>2</sub>

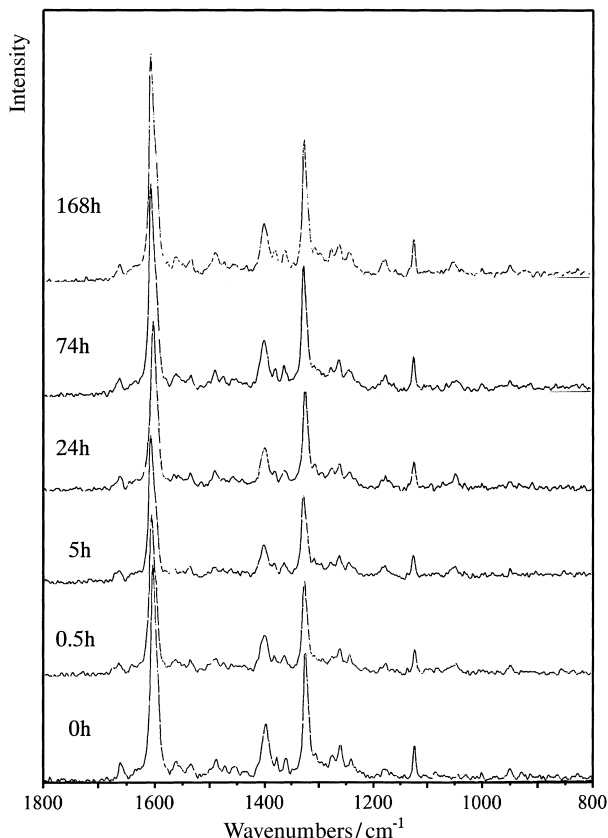


Fig. 9 The dependence of spectra of Vermilion Hue oil paint films on the NO<sub>2</sub> exposed time

ことから、二分子重合した N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の酸素分子が反応して H<sub>2</sub>O を生成すると考えられる。そして、水素が引き抜かれた後には、窒素が反応し、窒素化合物を生成する。その反応を反応式でまとめたものが Fig. 8 である。

**3・2・2 有機顔料を含む油絵具** Fig. 9 及び 10 に Vermilion Hue, Pure Red 両方の NO<sub>2</sub> ガス雰囲気中でのスペクトル変化を示す。NO<sub>2</sub> ガス雰囲気中の Vermilion Hue 油絵具の変化は、0.5 時間後辺りから、絵具の表面に凹凸が生じ始め、絵具が変色し始めた。2 時間後からとても強烈な排せつ物臭がするようになり、表面の硬化が見られた。50 時間後くらいから異臭が弱まっていった。

スペクトルを見ると、Vermilion Hue に関して、0.5 時

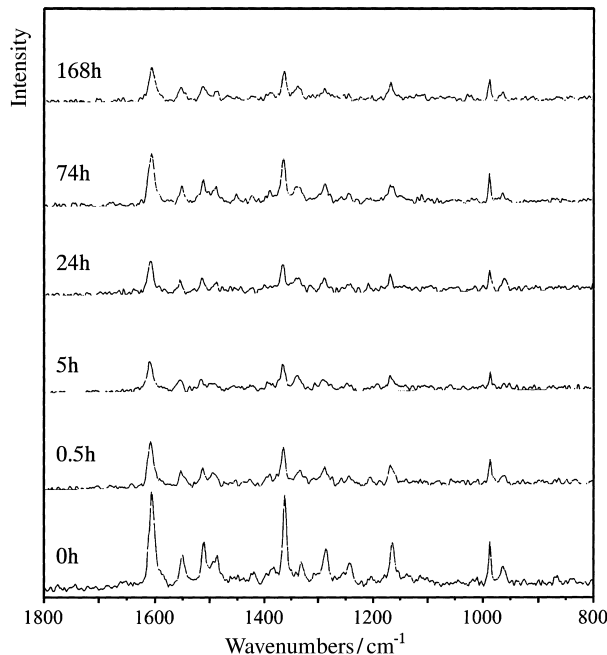


Fig. 10 The dependence of spectra of Pure Red oil paint films on the NO<sub>2</sub> exposed time

間後から 1049 cm<sup>-1</sup> に新たなバンドが出現した。この 1049 cm<sup>-1</sup> の新たなバンドは 101 時間後にピークを迎え、その後、強度は弱くなった。Pure Red に関しては、特に新たなバンドが見られなかったものの、2 時間後からとても強烈な排せつ物臭がするようになり、50 時間後くらいから異臭が弱まっていった。また、Vermilion Hue, Pure Red 両方の油絵具に共通する見た目の変化として、表面の凹凸や、湿り、変色といった変化が見られた。これらのことから、NO<sub>2</sub> ガス雰囲気中における反応の途中、油絵具の表面が湿った理由としては、油の自動酸化反応による水素の引き抜きにより、H<sub>2</sub>O が出てきたことが考えられる。しかし、その後、油絵具薄膜の硬化反応は進んだことから、有機顔料を含んだ油絵具での油の自動酸化反応は NO<sub>2</sub> ガスによってそれほど妨げられず、NO<sub>2</sub> ガスは塗膜形成に特に影響を及ぼさないと考えられる。油絵具の表面に凹凸ができた理由としては、油絵具の顔料が NO<sub>2</sub> ガスと反応し、CO<sub>2</sub> 又は NH<sub>3</sub> が発生したことにより生じたものと思われる。Vermilion Hue に出現した 1049 cm<sup>-1</sup> の新たなバンドについては、① 第 3 級アミンの C-N 縮重伸縮、② -CH<sub>3</sub> メチルの横ゆれ、③ -C-O フェノールの逆対称伸縮、④ 芳香族化合物の C-N 伸縮が考えられるが、酸化性という NO<sub>2</sub> の性質から見ると、油に N が入ったことによる、芳香族化合物の C-N 伸縮振動である可能性が高いと考えられる。また、Pure Red の排せつ物臭の原因として、Fig. 11 に示した顔料の化学構造に注目すると、尿素が生成されたのではないかと考えられる。



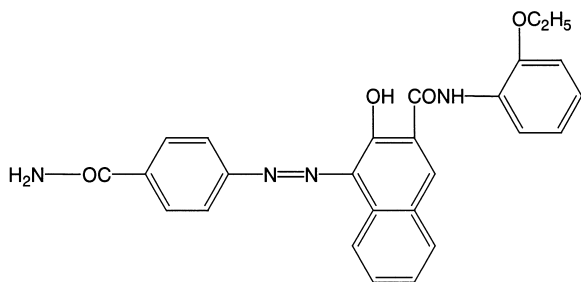


Fig. 11 The structural formula of pigment of Pure red

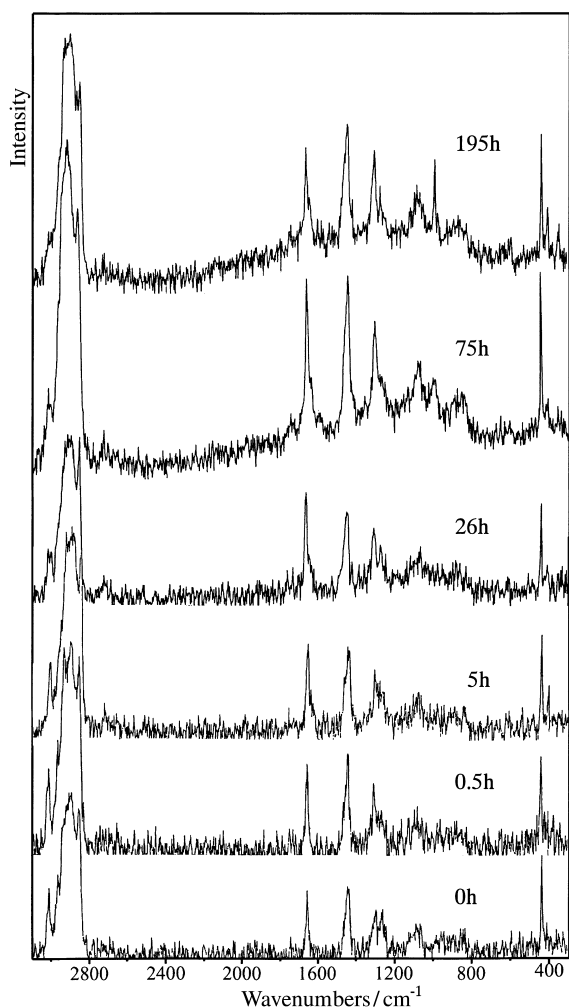


Fig. 12 The dependence of spectra of ZnO White oil paint films on the  $\text{SO}_2$  exposed time

### 3.3 $\text{SO}_2$ ガス雰囲気中の油絵具のラマンスペクトル

3.3.1 無機顔料を含む油絵具 Fig. 12 及び 13 に ZnO White と  $\text{TiO}_2$  White の  $\text{SO}_2$  ガス雰囲気中でのスペクトル変化を示す。  $\text{SO}_2$  ガスでは両油絵具共に 291 時間後でも少し黄変しただけで、見た目に大きな変化はなかった。またスペクトルでも特別大きな変化は見られなかったが、

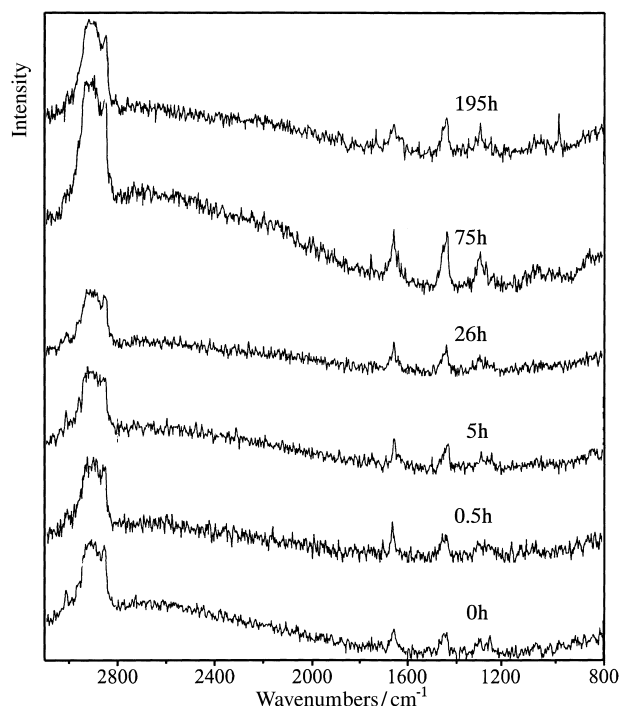


Fig. 13 The dependence of spectra of  $\text{TiO}_2$  White oil paint films on the  $\text{SO}_2$  exposed time

ZnO White,  $\text{TiO}_2$  White 共に 195 時間後の  $985 \text{ cm}^{-1}$  に新しいピークが出てきた。ノイズかピークかを確かめるために、291 時間後にもう一度測定したところ、同波数に更に強度が増したピークが観測された。これは硫酸イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の S-O 伸縮であると思われる

$\text{SO}_2$  は還元性のあるガスなので、自動酸化反応が進んでいく油絵具の反応にはそれほど影響を及ぼさないと推測される。しかし、195 時間経って初めて  $985 \text{ cm}^{-1}$  に S-O 伸縮 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) のピークが現れた。このバンドが“長時間”経って初めて現れるのは、 $\text{SO}_2$  ガスにさらされると油絵具の塗膜上の水分や周囲の環境 (湿度等) に影響されて硫酸が生じるためであると思われる。

3.3.2 有機顔料を含む油絵具 Fig. 14 及び 15 に Vermilion Hue, Pure Red 両方の  $\text{SO}_2$  ガス雰囲気中でのスペクトル変化を示す。  $\text{SO}_2$  ガス雰囲気中の油絵具の強度変化は、Vermilion Hue は 0.5 時間後に強度が少し上がり、Pure Red は 0.5 時間後に強度が少し下がった。それ以降は、通常の雰囲気するときより変化が大きくなる。  $\text{SO}_2$  ガス雰囲気中において、油絵具の見た目には大きな変化は見られず、通常の雰囲気中と同様に塗膜が形成されていった。これは、還元性という  $\text{SO}_2$  の性質から、 $\text{H}_2$  の引き抜きが起こらないためであると考えられる。しかしながら、今回の  $\text{SO}_2$  に関するデータだけでは不十分な点があり、更に検討を進めようと考えている。

今回の実験データについて考えると、時間経過に関する

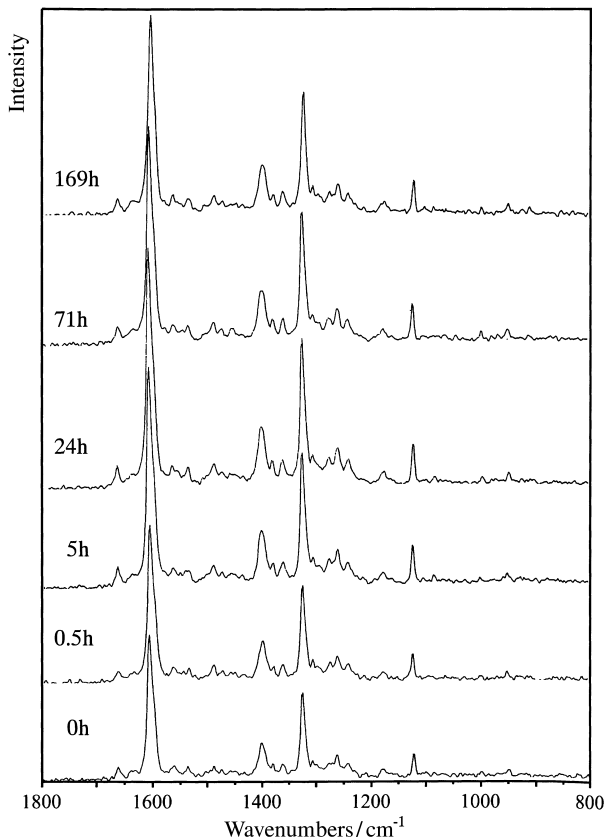


Fig. 14 The dependence of spectra of Vermilion Hue oil paint films on the SO<sub>2</sub> exposed time

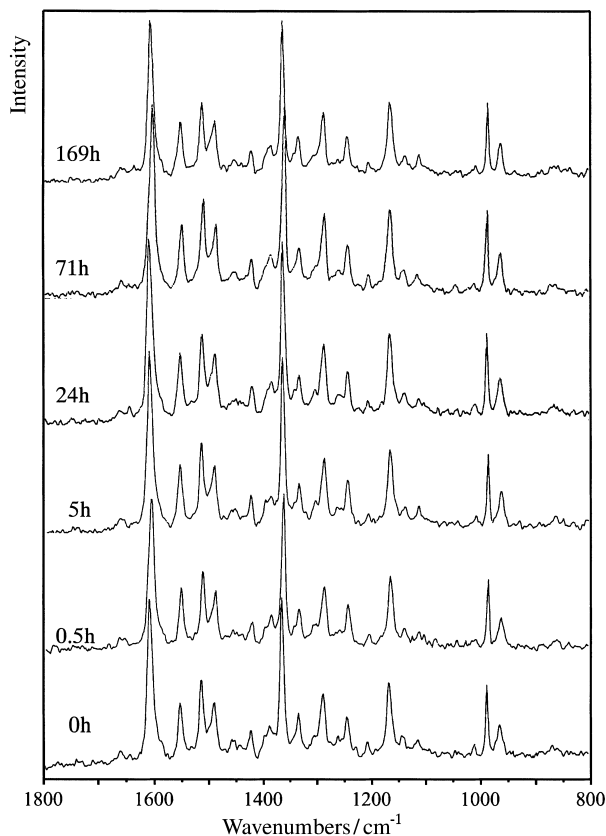


Fig. 15 The dependence of spectra of Pure Red oil paint films on the SO<sub>2</sub> exposed time

強度変化がとても不安定であるため、官能基だけでなく、骨格構造が壊れる反応も起こっているのではないかと考えられる。官能基よりも芳香族環のほうが影響を受けやすいことが示唆される。

#### 4 結 論

(1) 油絵具に NO<sub>2</sub> ガスをさらすと、反応性の良いものの順に腐食されていく。つまり、無機顔料であれば通常の硬化反応である自動酸化反応は抑制され、塗膜は形成されず、アゾ基を持つ窒素化合物ができることで、油絵具は腐食され、有機顔料であれば、油絵具薄膜の硬化反応は進み、油の自動酸化反応はそれほど妨げられず、NO<sub>2</sub> ガスは塗膜形成に特に影響を及ぼさない。そして、有機顔料に含まれる有機物の官能基と反応して、排せつ異臭や表面の凸凹、乾湿、変色といった変化を引き起こし、油絵具が腐食していくものと思われる。

(2) 油絵具に SO<sub>2</sub> ガスをさらした場合、硬化反応は進んでいくが、無機顔料では長時間経過すると、周囲の環境で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を生じ、影響を及ぼすと思われる。また、有機顔

料では、通常の雰囲気中と同様に、硬化反応が進んでいった。

(3) 油絵具に NO<sub>2</sub> ガス、SO<sub>2</sub> ガスをさらした場合、有機顔料では、官能基の反応だけでなく、骨格構造そのものが芳香族環の開裂反応などで壊れている可能性も示唆される。

(4) 無機顔料を含む油絵具の場合のみならず、有機顔料を含む油絵具の場合においても、油絵具は NO<sub>2</sub> ガスとの反応性に富み、SO<sub>2</sub> ガスとの反応性に乏しいということが分かった。このように、NO<sub>2</sub> ガス、SO<sub>2</sub> ガスに油絵具薄膜に対する全く異なる作用が官能基レベルで明らかにされた。

(2004年3月, 日本化学会第84春季年会において一部発表)

#### 文 献

- 1) S. Higuchi, T. Hamada, Y. Gohshi: *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1218 (1997).
- 2) 濱口宏夫, 平川暁子: “ラマン分光法”, (1998), (学会出版センター).

## 要 旨

本研究では、大気汚染物質である  $\text{NO}_2$  や  $\text{SO}_2$  を油絵具薄膜にさらすことにより、油絵具薄膜がどのような影響を受けるのかを、近赤外励起フーリエ変換ラマンを用い、油絵具薄膜の硬化及び劣化反応を官能基レベルで明らかにすることを試みた。その結果、 $\text{NO}_2$  ガス、 $\text{SO}_2$  ガスの油絵具の薄膜に対する全く異なる作用が官能基レベルで明らかにされ、油絵具は  $\text{NO}_2$  ガスとの反応性に富み、 $\text{SO}_2$  ガスとの反応性に乏しいということが分かった。