

# 絵画用合成絵具の展色剤について

——ビニル樹脂とアクリル樹脂の同定の一方法——

園 田 直 子

はじめに

1. 合成樹脂展色剤

2. 分析方法：熱分解ガスクロマトグラフィー

3. 絵画用合成絵具

おわりに

## 論文要旨

今世紀になってから、有機化学の発展に伴い多くの合成の素材が開発されており、そのうちのいくつかは、絵具、ワニス、接着剤などの材料として用いられている。これらの新しい素材は、修復のみならず製作にも使われるので、博物館資料にも含まれるわけである。博物館資料の場合は、たとえ試料の採取が許されたとしても、その量は極く微量であることを、同定方法およびその実験条件の設定にあたっては考慮に入れなければならない。ここでは、同定方法として熱分解ガスクロマトグラフィーを用い、絵画用合成絵具の展色剤を分析してみた。フランスで一般に普及している7社8種類の合成絵具の展色剤を調査し、主成分（ビニル樹脂またはアクリル樹脂）のみならず、添加されている可塑剤も同定することができた。また、アクリル共重合体の場合は、それを構成しているモノマーの種類まで判明する。これらの分析結果により、絵具は、一度開発され市販されても、改良が続けられていることが明らかになった。しかし、構成成分の変化が必ず消費者に知らされるとは限らないので注意を要する。

博物館資料に使われ始めている新素材を、熱分解ガスクロマトグラフィーで体系的に同定した例は今まであまりない。しかし同方法を用いると、個体の試料をそのまま前処理を必要とせず使えるので、試料のロスが少ないという利点がある。新素材の微量試料の分析には、有効な一方法であるので、今後いろいろと応用できよう。

## はじめに

物を構成している素材に関する研究は、技術史や材料史のためのみならず、物が変質した場合の原因調査、物が本物であるかどうかの判定などのために重要である。そして、そのためには物を構成している素材の同定ができるということが前提になってくる。保存科学の面でも物が何でできているのかを知ることは、それに一番適した保存環境の選択に結びつく。物の修復あるいは近代作品の製作で使われ始めている新素材の分析方法は、工業管理や法的鑑定などの分野では研究の対象となっているが、博物館資料に関しては今までのところ比較的少数の研究しか行われていない。博物館資料の場合、たとえ試料の採取が許されたとしても、その量は極微量であるため、同定方法および実験条件の選択には特に注意を払う必要がある。このことを念頭において絵画用合成絵具およびワニスの同定方法を検討したところ、これら新素材の微量試料の分析には、熱分解ガスクロマトグラフィーが有効な一方法であることが明らかになった。<sup>(1,2)</sup> この方法は、既に筆者が絵画修復時におこる問題点の解決に応用してきたものである。<sup>(2,3)</sup> ここでは、絵画用絵具の展色剤について述べることにする。

### 1. 合成樹脂展色剤

絵具の成分は、基本的には展色剤と顔料である。顔料は微粒の着色料であり、展色剤に溶解せずに分散している。よく用いられる言葉に染料というのがあるが、染料は顔料と違って展色剤に溶解してしまう色素であるので、この二者は区別する必要がある。展色剤は皮膜を形成することにより、顔料同士が離れ離れにならないよう結びつける役目をする。洋画絵具の展色剤としては、伝統的な素材である乾性油、天然樹脂、卵などが今日でも使われている半面、今世紀になって新しい材料が次々と現われてきている。「アクリル絵具」や「ビニル絵具」という塗料の呼び名を耳にすることがあるが、これらの展色剤は合成樹脂である。

#### (1) 歴史的背景

技術面から見ると、絵の歴史は展色剤の歴史ともいえる。19世紀までは、天然の素材が使われていた。しかし第1次世界大戦の頃から、有機化学の発展に伴い、多くの合成の素材が現われ始め、そのうちのいくつかはワニスや絵具の展色剤として使用されるようになる。絵画用絵具に使用されているものとしては、アルキド樹脂(1930年以降)、アクリル樹脂(1935年)、ビニル樹脂(1937年)、または水性エマルジョン(1949年)などが挙げられる。<sup>(4)</sup>

美術の分野での先駆者としては、1932年頃から壁画製作のために合成樹脂を使用しているダ

ビド・シケイロス (David SIQUEIROS) やホセ・グティエレス (Jose GUTIERREZ) などのメキシコの画家たちがいる。<sup>(5)</sup>

塗料としての合成樹脂は、絵画用絵具に取り入れられる前から工業用には用いられていた。新しい画法、材料を見つけるのに熱心な画家の中には、これらの工業用ペイントを用いて製作する者もあり、ジャクソン・ポロック (Jackson POLLOCK) は自動車塗装用のペイントを使ったことで有名である。<sup>(5,6)</sup> たとえば1943年には、デュボン社の「デュコ」というエナメルペイントを用いて「Composition with Pouring II」(ヒルシュホルン美術館) が製作されている。<sup>(6)</sup>

絵画用合成樹脂絵具は、その後徐々に市販され始め、アメリカの雑誌「Art News」には、1964年から1965年にかけて次の7種類の絵具の広告が見られる。

- ボーカー・アーティスト・カラー社 「マグナ」 (1949年から)
- カリフォルニア・プロダクト社 「ニューマスターズ」 (1963年から)
- グラムベーカー社 「ハイプラー」 (1964年春発売予定)
- シヴァ・アーティスト・カラー社 「シヴァ・アクリリック・アーティスト・カラー」
- パーマネント・ピグメンツ社 「リキテックス」
- ボーカー・アーティスト・カラー社 「アクアテック」
- ポリテック社 「ポリテック」

絵画用絵具メーカー数社に、現在市販されている合成樹脂絵具の販売開始年を問い合わせた結果を参考までに挙げておく。

ルフラン・ブルジョワ社	ビニル絵具 「フラッシュ」	1956
ラスコー社	アクリル絵具	1957
ビナー&スミス社	アクリル絵具 「リキテックス」	1958
ローネー社	アクリル絵具 「クリラ」	1962
タレンス社	アクリル絵具 「レンブランド」	1965
ルフラン・ブルジョワ社	アクリルビニル絵具 「ポリフラッシュ」	1972
ウィンサー&ニュートン社	アクリル絵具	1982

日本のメーカーとしては、次のようなものがある。

ターナー色彩	「アルファカラー」 (現在は製造していない)	1963
松田油絵具	「アクリルカラー」	1967
ターナー色彩	「アクリルカラー」	1970
ホルベイン工業	「アクリラ」	1971
ニッカー絵具製造所	「アクリックス」	1980頃

## (2) 絵画材料としての特質

絵具の展色剤やワニスなどに使用されている合成樹脂は、多くの場合ポリマーと呼ばれる高分子物である。ポリマーは、モノマーと呼ばれる分子を一単位として、それが数多く繋がったものである(図1)。同一のモノマーのみで構成されていれば、ホモポリマーまたは単独重合体という。二種類のモノマーの結合で構成されていれば、コポリマーまたは共重合体という。共重合により、各々の単独重合体の中間の物理的性状もしくは特殊な化学的性状を持っている物質を作ることができる。

ポリマーの力学的性状は、主にポリマーの分子量によって左右される。一般に、分子量が大きければ大きいほど樹脂フィルムの力学的抵抗力は強まる。しかし分子量が大きくなると、樹脂は溶剤に溶けにくくなり、またその溶液の粘性は高まってくる。粘性が高ければ、物の表面にうまくのびず、また取扱いも不便である。分子量の大きい合成樹脂を用いる場合は、溶液ではなく分散液のかたちで使用する方が、同じ濃度であっても粘性が低くなるので便利である。

分散液とは、個体のポリマーが水の中に分散しているものである。分散液は、モノマーを水中で重合させることによって作る。モノマーが界面活性剤の働きで水中に乳化分散しているところへ触媒を加えて、重合を起こさせるわけである。その際、生じるポリマーが固まったり沈殿したりしないよう、保護コロイドを加えて安定させている。また、この他にも可塑剤や各種の添加剤を加えることにより、種々の用途・目的に応じた樹脂が作りだされる。水性分散液とは、このように様々な物質の複雑な混合物であり、通常は、樹脂成分30~50%、各種添加物数%、残りは水である。

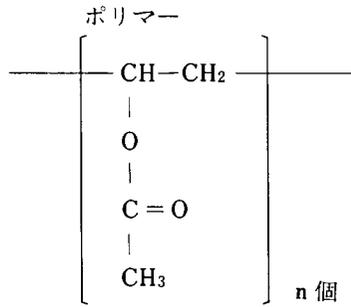
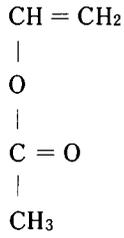
分散液は、水が蒸発したり支持体に吸収されることによって乾燥する。乾性油の場合は、酸化によって分子どうしが結合し合い、三次元の網の目を作っていくという化学反応で乾燥する。これに対して分散液の場合は、物理的要因で乾燥するわけである。ポリマーの分子が融合しながら高分子がからみあい、連続した皮膜が形成される。

乾燥した後の皮膜は、ほぼ樹脂のみでできている。分散液を作るときに必要な添加剤は、皮膜の形成後は不用になる。しかし皮膜の中に残っているため、乾燥後の皮膜の物理的性質に影響を与えることもある。

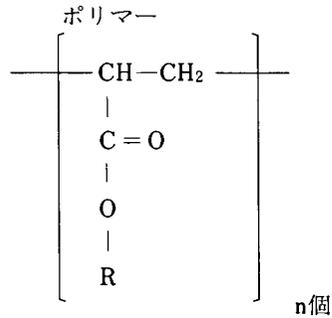
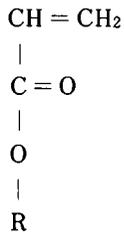
通常の使用法では、皮膜は約15分で乾燥し、水に溶けなくなる。このように乾燥が早いので短い時間内に何層も重ねていくことができる。また、合成樹脂展色剤の皮膜は、経年変化がおこりにくい。油絵具と違って、黄味を帯びないし、またいつまでも柔軟性を失わないのでひびや浮き上がりが生じる危険性も少ない。

これらの特質のおかげで、他の材料では実現しにくい新しいテクニックも可能になってくる。たとえば、マスキングテープなどでまわりを覆っておけば、一定の範囲の面を均一にむらなく

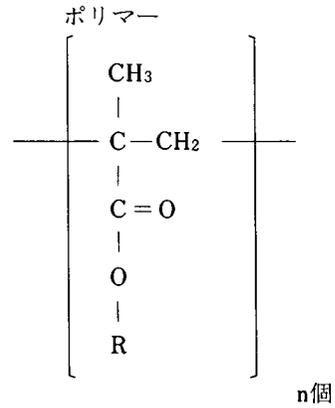
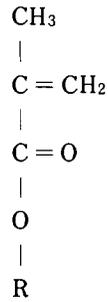
酢酸ビニルモノマー



アクリル酸エステルモノマー



メタクリル酸エステルモノマー



—R が —CH<sub>3</sub> ならば メチルエステル  
 —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ならば エチルエステル  
 —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ならば ブチルエステル

図1 絵画材料に使用されているポリマーの構造式の一例

塗ることができ、キャンパスの平面性や各々の色に固有の特性を最大限に引き出すことができる。また、ポリマー分散液は水でかなり薄めても接着力があり、流れることも少ないので、ハイパーリアリストたちのよく好むエアブラッシュのテクニックも簡単に行うことができる。

現在では、ほとんど全ての絵画用合成樹脂絵具は、分散液のかたちで市販されている。例外的に溶液型として、ポーカー・アーティスト・カラー社の「マグナ」がある。

## 2. 分析方法：熱分解ガスクロマトグラフィー

### (1) 熱分解ガスクロマトグラフィー

#### [ガスクロマトグラフィー]

クロマトグラフィーとは、試料混合物をそれを構成している各成分に分離する方法である。ひとくちにクロマトグラフィーといっても、その中にはガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィーをはじめ様々な系があるが、ここではガスクロマトグラフィー<sup>(7)</sup>についてまとめてみる。

ガスクロマトグラフィーで分析できるのは、ガス化できる試料である。原理は、次のとおりである(図2)。試料気化室でガス状になった試料混合物は、ポンペから送られてくるガス(キャリアーガスと呼ばれる)に流されて分離管(カラム)を通り抜けていく。カラム内は、充てん剤がつかまっており、その表面には固定相液体といわれる不揮発性液体を含有させてある。最近では、分離効率が非常に良いキャピラリーカラムと呼ばれるカラムの使用が広がっている。これは、従来の充てんカラムに比べると、内径が小さく、また長さも長い、充てん剤のない空洞のカラムである。主に用いられているものは、そのうちでも内壁を固定相液体で濡らしてあるタイプである。混合物が移動しているうちに、混合物の各成分は、固定相液体に対する分配係数の差から異なった速さで移動することになり、その結果、相互分離していく。次々とカラムから出てくる各成分は、検出器で検出され、記録計上でピークとなって表わされる。横軸に、試料を注入してから経過した時間、縦軸に、成分濃度を表わしたものをクロマトグラムと呼ぶ。各成分は、試料を注入してから成分のピークの頂点が現われるまでの時間(保持時間)を計ることにより、特徴づけられる。ひとつの物質の保持時間は、キャリアーガスの流速はもとより、カラムの種類、分離温度などによっても変化するので、試料の種類に適した実験条件を設定することが必要である。

この方法は、展色剤の分析に広く用いられている。た

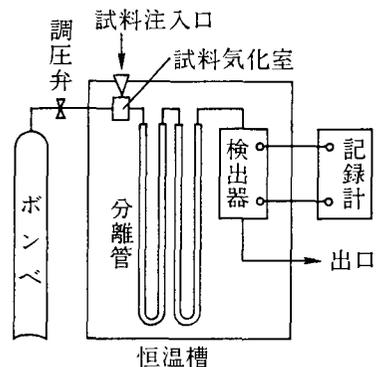


図2 ガスクロマトグラフの概略図  
(参考文献7より)

例えば1966年のミルズ (J.S.MILLS) の研究<sup>(8)</sup>以来、絵画に通常使用されている乾性油は、その中に含まれている飽和脂肪酸 (パルミチン酸とステアリン酸) のピーク面積を比べることによりアマニ油、ケン油、クルミ油の区別ができることが知られている。ロンドンのナショナル・ギャラリーでは、ガスクロマトグラフィーによる展色剤の分析の研究が続けられており、分離された各成分の同定には質量スペクトル法が使われている<sup>(9)</sup>。

### [熱分解ガスクロマトグラフィー]

前述のように、ガスクロマトグラフィーでは、ガス状の試料しか分析できない。合成樹脂などの高分子化合物はまったく揮発性がないので、このままでは分析することができない。しかし、酸素を遮断して瞬間的に高温加熱することによって、高分子をより小さな分子に分解することができる。熱分解で生じた分解生成物をガスクロマトグラフィーによって分離する分析方法を、熱分解ガスクロマトグラフィーと呼ぶ。

絵具材料の有機成分の分析に熱分解ガスクロマトグラフィーが有効であることは、15年ほど前に報告された<sup>(10)</sup>。また同じ頃、ヴァン・メーゲレン (Van Meegeren) の手になるフェルメール (Vermeer) やピーテル・デ・ホーホ (Peter der Hoogh) の贋作はフェノール・ホルマリン樹脂で描かれていたということが、同方法によって明らかにされた<sup>(11)</sup>。この他、ワニスや修復用材料として用いられているアクリル樹脂の同定にこの分析方法が使用されている例も若干ある<sup>(12,13)</sup>が、まだ体系的に研究した例は少ないようである。

ここでは、この方法を用いて絵画用絵具の展色剤について調査してみた。この方法では個体の試料はそのままよく、溶剤に溶かすとか化学的処置を施すなどという前処理を必要としない。また、絵具を分析する場合にも顔料と展色剤に分ける必要がない、という利点がある<sup>(2)</sup>。

## (2) 熱分解ガスクロマトグラフィーを用いた絵画材料の分析

市販されている絵具やワニスを分析している限りでは、試料の量は問題にならない。ところが博物館資料からの分析を想定した場合、試料の量はたとえ採取が可能であっても極く微量にすぎない。すなわちひとつの試料からどれだけ多くの情報が得られるかということが重要になるので、熱分解ガスクロマトグラフィーの実験条件を設定する際に次のことに留意した。絵画用絵具やワニスの材料として一般に使用されている合成樹脂のひとつひとつにとって最良の実験条件を求めるのではなく、それひとつでなるべく多くの素材を分析できる実験条件を検討したのである。具体的には、絵具やワニスの原材料となる種々の合成樹脂の分析結果をもとに、実験条件を決定した<sup>(1)</sup> (参考資料1)。

標準試料として用いた合成樹脂の試料名、ならびに、それぞれの特徴ある熱分解生成物を表1にまとめておく。熱分解生成物の種類が諸文献<sup>(14~22)</sup>などで判明している場合には、可能な限りその物質を同じ実験条件のガスクロマトグラフィー (ただし熱分解は除く) で分析し、保持時間

表1 標準試料として用いた合成樹脂とその主な熱分解生成物

合 成 樹 脂 名	熱 分 解 生 成 物	参 考 文 献
ポリ酢酸ビニル Mowilith 30 (Hoechst社)	酢酸, ベンゼン, アセトン	14, 15, 16, 17
酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体 Mowilith DM21 (Hoechst社)	同上 その他にはn-ドデカンのピーク の後に分離の悪い一群のピーク	
ポリメタクリル酸エステル (メチル, エチル, ブチル)*	それぞれのポリマーに対応する モノマー	18, 19, 20
ポリアクリル酸エステル (メチル, エチル, ブチル)*	それぞれのポリマーに対応する モノマー, ダイマー, トリマー, アクリル酸をエステル化しているアルコール, アクリルモノマーに対応する微量 のメタクリルモノマー	21
メタクリル酸メチルとアクリル酸メチルの共重合体* メタクリル酸メチルとアクリル酸エチルの共重合体* メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体*	メタクリルモノマー, アクリル モノマー, アクリルダイマー, アクリルトリマー, アクリル とメタクリルの混合ダイマー, アクリルモノマーに対応する メタクリルモノマー	22

\* フランス国立科学研究センターにて合成

を前もって確認した。合成樹脂の熱分解生成物のクロマトグラム(パイログラムと呼ばれる)に現われる主なピークの同定は、それぞれの保持時間の比較によるものである。実際には精度を増すために、物質の保持時間ではなく、内標準として加えてあるn-ドデカンの保持時間を1とした場合の物質の相対保持時間を用いた。

### 3. 絵画用合成絵具

フランスで市販されている絵画用合成絵具には、「ビニル絵具」、「アクリル絵具」、ときには「アクリルビニル絵具」などと呼ばれているものがある。この中から、一般に普及している7社8種類の絵具の展色剤の分析を行ってみた。調査した絵具はすべて、1985年頃に入手したものである。

#### (1) ビニル絵具 ルフラン・ブルジョワ社「フラッシュ」

「フラッシュ」絵具のうちの24色を分析してみると、2種類の展色剤が使われている。

- ・ポリ酢酸ビニル (フタル酸ジブチルを可塑剤として含む)

169 Jaune Citron (参考資料2a)

393 Rouge Vermillon

539 Vert Lumière

・酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体

1 Blanc

195 Jaune Sénégal

176 Jaune d'Or (参考資料2b)

204 Orangé Brillant Solide

202 Orangé

359 Rouge Breughel

382 Rouge d'Orient

366 Rouge Carmin

529 Vert Emeraude

504 Vert Anglais

544 Vert Printemps

512 Vert Armor

631 Violet Permanent

361 Rouge Cadmium Clair

43 Bleu Outremer

46 Bleu de Prusse

542 Vert Oxyde de Chrome

482 Terre de Sienne Naturelle

265 Noir

この他、次の2つの絵具からは、酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体、ならびに、可塑剤であるフタル酸ジブチルが検出された。

191 Ton Jaune de Naples

551 Ton Vert Véronèse

ポリ酢酸ビニルの塗膜は接着性にすぐれ、絵具、塗料の他にも各種接着剤によく使われている。しかし比較的しなやかさに欠けるため、何らかの方法で可塑性を与えて用いることがある。そのためには、フタル酸ジブチルのような可塑剤を樹脂に加える方法もあるが、フタル酸ジブチルは揮発性が比較的大きいので年月がたつとともに塗膜から無くなってしまおうという欠点がある。その点、プロピオン酸ビニルやパーサチック酸ビニルなどの共重合体になると、内部から可塑化することになるので安定している。#191と#551には、展色剤として、酢酸ビニルと

パーサチック酸ビニルの共重合体の他にフタル酸ジブチルも検出されているが、これは2種類の絵具(フタル酸ジブチルで可塑化したポリ酢酸ビニルでできた絵具および酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体でできた絵具)を混ぜ合わせて作った絵具と思われる。

「フラッシュ絵具」は、1956年から市販されている。当初は、展色剤としてはポリ酢酸ビニル(フタル酸ジブチルを約16%含有)が用いられていたようである。しかし、上に述べたようにフタル酸ジブチルは時がたつとともに塗膜から無くなってしまうので、1970年代の初め頃から酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体が使われ始めた。ところがこの共重合体は、レッド・オーカーやアゾ系黄色の一部の顔料などと混ぜ合わすと反応し、全体がジェル状になるということが起きてきた。そのため、これらの顔料とともに使う場合のみ、前の展色剤を用いることになったという。ここ約15年前からは、展色剤としては酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体のみを使用しており、それに反応するような顔料は他の顔料と変えていると<sup>(23)</sup>いうことである。

## (2) アクリルビニル絵具 ルフラン・ブルジョワ社「ポリフラッシュ」

「ポリフラッシュ」絵具は、1972年から市販されている。1986年の初めに絵具の包装が変わったが、昔も今もアクリルビニル絵具として市場に出ている。通常の実験条件で分析してみると、

- ・古い外装の方の「ポリフラッシュ」からは、酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体
- ・新しい外装の方の「ポリフラッシュ」からは、アクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの共重合体

が検出された。この分析結果だけみると、前者はビニル系絵具、後者はアクリル系絵具であり、いずれからもアクリル樹脂とビニル樹脂を同時に検出することはできなかった。

2種類の樹脂を成分とする展色剤の場合、一方の割合が他方より少ないとき、主成分ではない樹脂の方は、今まで用いてきた熱分解ガスクロマトグラフィーの実験条件では検出できないのであろうか。このことを確かめるために、標準試料の樹脂を使って2種類の混合物を作り、同方法で分析してみた。

- ・酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体(95%)
  - + アクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの共重合体(5%)
- ・酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体(5%)
  - + アクリル酸エチルとメタクリル酸メチルの共重合体(95%)

この結果、試料の量を増やせば、5%しか含有されていない樹脂の検出も可能であることがわかった。しかし試料の量が多くなるにつれて、試料と熱分解装置のフィラメントとの接触が悪くなり、実験のコンディションとしてはよくない。また検出が可能といっても、ピークの有

無の確認ができるだけなので、未知試料の場合の同定は困難である。しかし、今の場合にはこれで十分であると判断し、「ポリフラッシュ」絵具の試料の量を通常より増やして分析してみると、

- ・古い外装の方からは、ビニル樹脂のみ
- ・新しい外装の方からは、アクリル樹脂および極く少量のビニル系樹脂

が検出された。

このことから推察すると、アクリルビニル絵具といっても、製造年によってビニル絵具かアクリル絵具のいずれかと考えた方がよさそうである。たとえ少量のビニル樹脂またはアクリル樹脂が混合されているにしても、その量は5%前後（新しい外装の方）もしくは5%以下（古い外装の方）と推定されるので、絵具の性状に大きく影響を与えることはなさそうである（絵具メーカーによると、主成分ではない樹脂の含有量は5%未満<sup>(23)</sup>ということである）。

- (3) アクリル絵具
- ウィンサー&ニュートン社
  - タレンス社「レンブラント」
  - ビネー&スミス社「リキテックス」
  - ペペオ社
  - ラスコー社
  - ローネー社「クリラ」

上記の6つの絵具はいずれもアクリル絵具として市販されているものだが、どのような違いがあるのか調べてみた。そのためには、展色剤として使われている樹脂の種類のみならず、共重合体の場合、それを構成している各モノマーの組成比を知る必要がある。この計算には、単にパイログラム上のモノマーのピークの面積を比べるだけでは不十分であり、熱分解によるモノマーの生成率の差も考慮に入れなければならない。アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの熱分解挙動は、側鎖のエステル基の種類よりも主鎖の結合様式に左右されることから、山口らは、補正係数を熱分解によって生成するアクリル酸エステルのモノマー/ダイマー量の比を用いて求める方法を発表している。いくつかの混合比既知の共重合体についてこの計算方法をあてはめてみたところ、上記に定めた実験条件の下ではこの方法は5%内外の誤差でもって適用できることがわかった。

各々のアクリル絵具について、メディウム（別売の展色剤）と白色絵具を分析してみた。表2にそれぞれの試料中のモノマーの組成比（山口ら<sup>(22)</sup>の計算方法による）、ならびに、参考までに熱分解によって生成されたモノマーの組成比をまとめておく。

この結果からみると、アクリル絵具の展色剤としてはアクリル酸エチルとメタクリル酸メチ

表2 アクリル絵具の展色剤の分析結果

メーカー名	メディウム	白色絵具
ウィンサー&ニュートン社	EA-MMA 67-33 (48-52)	EA-MMA 66-34 (47-53)
タレンス社	EA-MMA-BA 34- 46 -20 (21- 60 -19)	EA-MMA 65-35 (46-54)
ビネー&スミス社	EA-MMA 56-44 (38-62)	EA-MMA 63-37 (44-56)
ペベオ社	なし	EA-MMA-BA 38- 46 -16 (24- 61 -15)
ラスコー社	MMA-BA 59-41 (67-33)	MMA-BA 56-44 (63-37)
ローネー社	EA-MMA 67-33 (48-52)	EA-MMA 64-36 (45-55)

EA: アクリル酸エチル MMA: メタクリル酸メチル BA: アクリル酸ブチル

\* 試料中のモノマーの組成比の計算は山口ら(22)の方法による。

( ) 内の数字は、熱分解生成物としてのモノマーの比である。

ルの共重合体が広く用いられているようである。このタイプの樹脂は、ウィンサー&ニュートン、ビネー&スミス、ローネー各社のメディウムおよび白色絵具の展色剤、ならびにタレンス社の白色絵具の展色剤にみられる。ただし、ビネー&スミス社の「リキテックス」絵具のメディウム(参考資料3a)の場合は、他よりもメタクリル酸メチルの割合が少々多いようである。この4社のアクリル絵具は結局同じものであるのかという疑問が起こってくるが、分散液に数%含まれている添加物は、設定の実験条件下では検出できず、比較できなかった。しかし、たとえ同じ合成樹脂をベースに製造しているにせよ、絵具として調査する段階では顔料の選択などに各社独自のものがでてくるようである。<sup>(2)</sup> 白色絵具の顔料の分析結果を表3に挙げておく。

また、同じメタクリル酸メチルとの二成分共重合体でも、ラスコー社の製品は、アクリル酸ブチルを使用している(参考資料3b)。一方、タレンス社のメディウム(参考資料3c)とペベオ社の白色絵具の展色剤は、アクリル酸エチルとメタクリル酸メ

表3 アクリル白色絵具の顔料

メーカー名	顔料
ウィンサー&ニュートン社	チタン白
タレンス社	チタン白 炭酸カルシウム
ビネー&スミス社	チタン白 炭酸カルシウム
ペベオ社	チタン白
ラスコー社	チタン白 炭酸カルシウム
ローネー社	チタン白 リトポン

チルとアクリル酸ブチルの三成分共重合体である。

これら全てに共通しているのは、メタクリル酸メチルの共重合体ということである。メタクリル酸メチルの単独重合体であると塗膜が硬すぎるため、アクリル酸エチルやアクリル酸ブチルと共重合させることによって内部から可塑化し、柔軟性のある塗膜にしているわけである。

## おわりに

これらの分析結果から考察すると、絵具は、一度開発され市販されても、改良が続けられている。可塑剤の添加をやめて、柔軟性のよい共重合体に変えた「フラッシュ」絵具はその好例である。しかし絵具の構成物質が変わったとしても、それが消費者に知られるとは限らない。つまり、同じメーカーの同じ名称の製品を買ったとしても成分が異なるものになっている可能性もあるということで、注意を要する。現段階では、絵画用絵具の展色剤として用いられている合成樹脂の種類はあまり多くないようである。使用顔料、特に、数の豊富な合成有機顔料の方が、製作年代およびメーカーを推定する上で、よりよい指標となりうるが、そのためには、今後多くの標準試料を分析する必要がある。

このように、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いると、サンプリングで許される範囲の微量の試料からでも合成樹脂を同定することができる。絵画材料として使用されている合成有機物の熱分解生成物が全て判明しているわけではない。しかし、アクリル樹脂やビニル樹脂はそれぞれ特徴のあるパイログラムを持っているので、それぞれの熱分解生成物の保持時間に基づき、同定を行った。つまり、できるだけ多くの標準試料を分析し、基本となるパイログラムを前もって作成しておく必要があるわけである。質量スペクトル法は分子量が測定できるという利点があるので、質量スペクトル法を熱分解ガスクロマトグラフィーに結合して用いることは今後検討すべき課題のひとつであろう。

ここでは絵画用絵具の展色剤についてのみ述べたが、同じ方法を使って合成のワニスや接着剤などを同定することも可能である。また、同方法による合成有機顔料<sup>(2)</sup>の同定も試みている。これらの新素材が合成された年を調べることにより、年代的な情報を得ることができる。さらに、近代絵画技術の研究、近代作品の修復における問題点の解決、市販されている製品（製作のみならず修復にも使われる絵具、ワニス、接着剤など）の品質コントロールなどのための一手段としていろいろと応用できるであろう。

## 謝 辞

この研究は筆者がフランス国立博物館科学研究所において進めてきたものであり、分析機器はすべて同研究所のものである。指導して下さった J-P RIOUX 氏をはじめ同研究所の所

員一同、この研究のためにアクリル樹脂を合成して下さったフランス国立科学研究センターの J. PETIT 氏と H. VALOT 氏ならびに、貴重な情報をくださったルフラン・ブルジョワ社の RICCARAND 氏に感謝の意を表します。

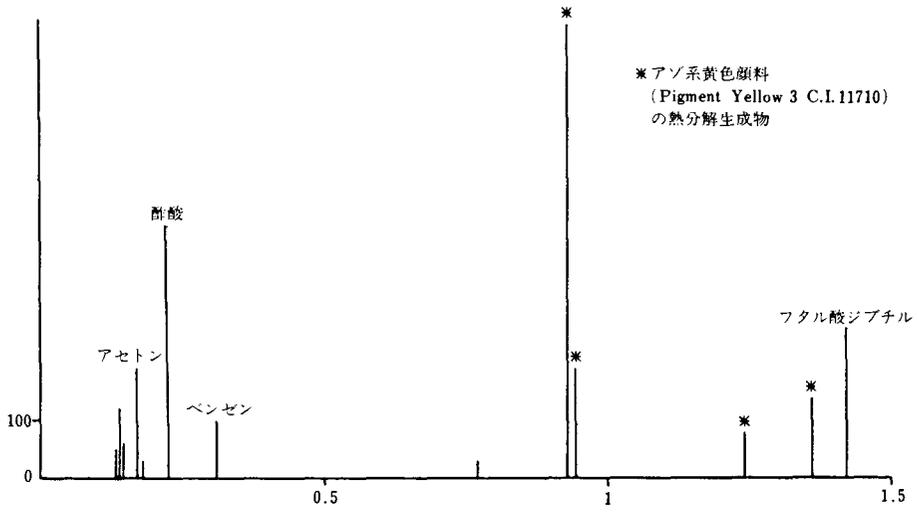
【参考資料1】 熱分解ガスクロマトグラフィーの実験条件

フィラメント型熱分解装置 Girdel 75-PY-1

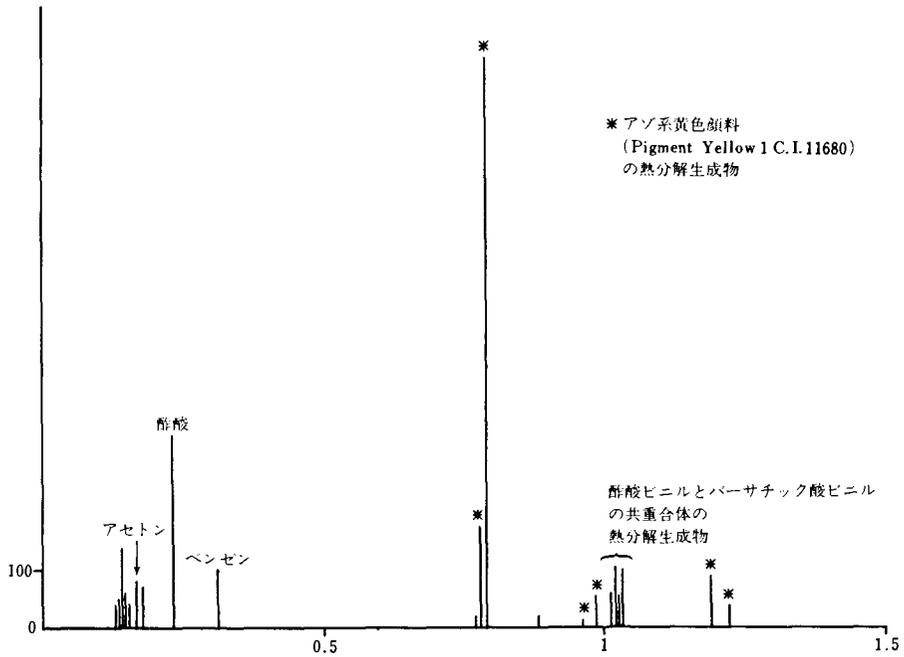
- ・熱分解温度 : 650°C (アクリルおよびメタクリル両モノマー生成率を考慮して決定)
- ・熱分解時間 : 5秒

ガスクロマトグラフ Girdel 300 FM1

- ・キャリアーガス : ヘリウム 27cm/sec
- ・試料導入部 : 240°C  
キャリアーガスの1.1%がカラムの中に入る
- ・検出器 : 水素炎イオン化検出器 280°C
- ・カラム : 融解石英キャピラリーカラム  
長さ 50m  
固体相液体 メチルシリコン 化学結合型  
内径 0.33mm  
液相の厚さ 0.5ミクロン
- ・恒温槽の温度 : 40°C で10分間  
その後、毎分10°C で250°C まで上昇  
(40°Cで実験を開始するには、冷却のために液体窒素を用いる必要がある。実験開始温度を80°Cにすると冷却装置を用いることもないが、保持時間の近いアクリルモノマーのピークの同定には注意を要する。)
- ・所要時間 : 1回の分析について、試料により60分から90分

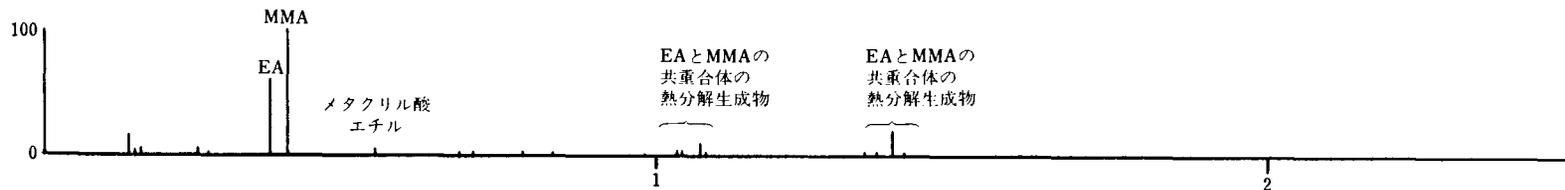


(a) Jaune Citron: ポリ酢酸ビニル (可塑剤としてフタル酸ジブチルを含む)

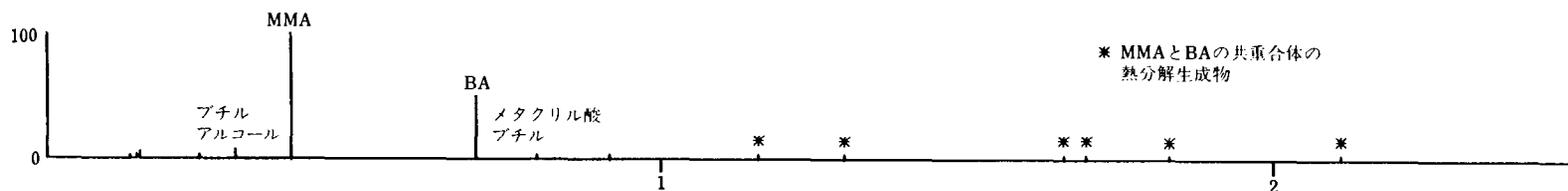


(b) Jaune d'Or: 酢酸ビニルとパーサチック酸ビニルの共重合体

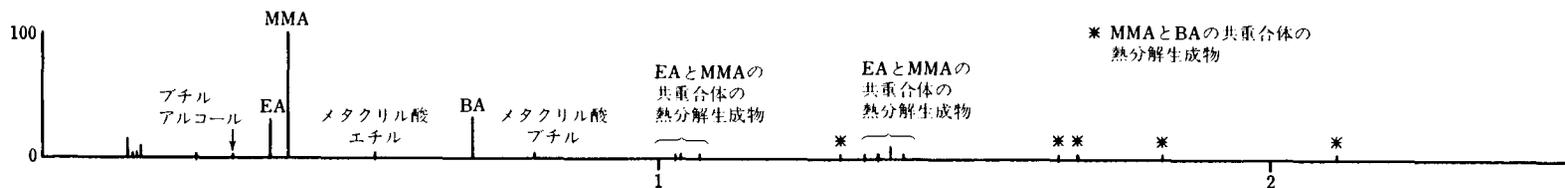
【参考資料2】「フラッシュ」絵具のスタンダードパイログラム  
 横軸：エソドデカン（内標準）の保持時間を1としたときの各ピークの相対保持時間  
 縦軸：ベンゼンのピーク面積を100としたときの各ピークの相対面積



(a) ビネー&amp;スミス社「リキテックス」グロスメディウム：アクリル酸エチル (EA) とメタクリル酸メチル (MMA) の共重合体



(b) ラスコ社・アクリル絵具グロスメディウム：メタクリル酸メチル (MMA) とアタリル酸ブチル (BA) の共重合体



(c) タレンス社「レンブラント」グロスメディウム：アクリル酸エチル(EA)とメタクリル酸メチル(MMA)とアクリル酸ブチル(BA)の三成分共重合体

[参考資料3] アクリル絵具のスタンダードパイログラム

横軸：エノドデカン (内標準) の保持時間を1としたときの各ピークの相対保持時間

縦軸：MMAのピーク面積を100としたときの各ピークの相対面積

参考文献

- (1) SONODA,N., RIOUX,J-P., "Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. I. Vernis et liants polymères." (近代絵具に使用されている合成材料の同定。第1報：ポリマー展色剤とワニス), *Studies in conservation*, 35, 1990, 189-204
- (2) SONODA,N., RIOUX,J-P., DUVAL, A.R., "Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes, II. Pigments organiques et matière picturale." (近代絵具に使用されている合成材料の同定。第2報：合成有機顔料および絵具について), 発表予定
- (3) RIOUX,J-P., SONODA,N., VALOT,H., HOURRIERE,J., ROCA,V., "Le poète Philippe Soupault par Robert Delaunay. Mise en évidence, identification, et élimination d'un film de surface synthétique irréversible" (ロベール・ドロネー作詩人フィリップ・スポーの肖像画。不溶性になった合成表面塗膜の認識, 同定そしてその除去。), 「工業技術と文化財の保存修復」会議プレプリント, ニース, 1989年9月, 12-19
- (4) BOXALL,J., "A history of paint technology: IV. 20th century", *Paint Manufacture*, 48, 1978, 18-23
- (5) JENSEN,L., *Synthetic Painting Media*, Prentice-Hall, New Jersey, 1964
- (6) LODGE,R., "Special report on acrylic and other synthetic media paintings" *Mckay Lodge Conservation Report*, 3, 1991
- (7) 河合聡 ガスクロマトグラフィ入門, 三共出版, 1987
- (8) MILLS,J.S., "The Gas-Chromatographic Examination of Paint Media. Part I. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films", *Studies in Conservation*, 11, 1966, 92-108
- (9) MILLS,J., RAYMOND,W., "Organic Mass-Spectrometry of Art Materials: Work in Progress", *National Gallery Technical Bulletin*, 6, 1982, 3-18
- (10) ROGERS,G., "An improved pyrolytic technique for the qualitative characterization of the media of works of art" in *Conservation and Restoration of Pictorial Art*, Butterworths, London, 1976, 93-100
- (11) BREEK,R., FROENTJES,W., "Application of pyrolysis gas chromatography on some of Van Meegeren's faked Vermeers and Pieter de Hooghs", *Studies in Conservation*, 20, 1975, 183-189
- (12) DE WITTE,E., GOESSENS-LANDRIE,M., GOETHALS,E.J., SIMONDS,R., "The structure of 'old' and 'new' Paraloid B72", *ICOM, Zagreb*, 78/16/3
- (13) DE WITTE,E., TERFVE,A., "The use of a PY-GC-MS technique for the analysis of synthetic resins" in *Science and Technology in the Service of Conservation*, IIC, London, 1982, 16-18
- (14) STEVENS,M.P., *Characterization and Analysis of polymers by Gas Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1969
- (15) GRASSIE,N., *Polymer Science*, Chapt. 22 Degradation, A. D. Jenkins, Amsterdam, 1972, 1443-1541
- (16) 平柳滋敏, 木村和代, 佐藤峰雄, 原田都弘 "熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子物質の定性分析", *日本ゴム協会誌*, 55, 1982, 241-250
- (17) NOBLE,W., WHEALS,B.B., WHITEHOUSE,M.J., "The characterization of adhesives by pyrolysis gas chromatography and infrared spectroscopy", *Forensic Science*, 3, 1974, 163-174
- (18) McCORMICK,H., "Quantitative aspects of pyrolysis/gas-liquid chromatography of some vinyl polymers", *Journal of Chromatography*, 40, 1969, 1-15
- (19) PAUL,S., "Pyrolysis gas chromatographic analysis (PGC) of methyl methacrylate (MMA)-ethyl acrylate (EA) copolymers", *Journal of Coatings Technology*, 52, 1980, 47-55
- (20) HAKEN,J.K., McKAY,T.R., "Quantitative pyrolytic gas chromatography of some acrylic copolymers and homopolymers", *Analytical Chemistry*, 45, 1973, 1251-1257
- (21) TSUGES,S., HIRAMITSU,S., HORIBE,T., YAMAOKA,M., TAKEUCHI,T., "Characterization of sequence distribution in methyl acrylate-styrene copolymers to high conversion by pyrolysis gas chromatography", *Macromolecules*, 8, 1975, 721-725

- (22) 山口茂彦, 横山伸一 “熱分解ガスクロマトグラフィーによる多成分系アクリル酸エステル共重合体の組成分析”, 分析化学, 33, 1984, 153-158
- (23) ルフラン・ブルジョワ社研究室前室長 Riccarand氏からの情報による。

(国立歴史民俗博物館 情報資料研究部)

Binders from Artists' Synthetic-based Paints  
—A Method of Characterization of Vinyl and Acrylic Resins—

SONODA Naoko

Advances in organic chemistry in the 20th century have brought about the development of many synthetic materials, some of which have been used in the formulation of paints, varnishes, and adhesives. As these new materials are used not only for conservation, but also creatively, they can enter into the composition of museum objects. In the case of museum objects, samples, even if they may be taken, are very small. This point should be taken into account in the determination of an analytical method and its experimental conditions. In this paper, pyrolysis coupled with gas chromatography has been used for the characterization of binders from artists' synthetic-based paints. Eight commercial artists' paints (from seven manufacturers) which are commonly used in France, have been selected and analysed. The nature of the major component (vinyl or acrylic resin), and also the nature of a potential external plasticizer, can be identified. For acrylic co-polymers, it is also possible to determine the nature of each monomer. The results show that the manufacturers continue to improve their products, even after their commercialization. However, we should note that the consumers are not necessarily informed of this change.

There is not yet a systematic use of pyrolysis coupled with gas chromatography for the characterization of new materials which are now used in museum objects. This method can be applied to a solid sample, without a preliminary preparation: it has then the advantage of minimizing the sample loss. As this is an effective method for the characterization of new materials from small samples, it has a wide scope of application.