

朱合漆における添加油の定量について

高分子系チーム 池永 誠, 橘 洋一

要 旨

漆芸の文化財修復では、制作時の材料を用いて修復を行うことが原則である。従って、漆塗膜における混合物の種類及び量を正確に分析することが必要不可欠となる。これまで使われてきた伝統的な材料として、漆に乾性油を添加した朱合漆が挙げられる。この朱合漆の分析において、漆と乾性油の構造が一部似ているため、分離定量が難しいケースが見られた。そこで、本研究では、FT-IR 及び Py-GC/MS を用いて、朱合漆における乾性油の種類及び量について検討を行い、分析法の確立を目指した。その結果、Py-GC/MS における m/z 60 のクロマトグラムでは、乾性油の種類による違いが明確であった。また、どちらの分析法においても乾性油の添加量とピークの強度に強い相関が確認されたため、添加量を定量できる可能性が示された。

1. 緒言

現在、漆芸の文化財には、現状復帰という理念に基づき、漆を用いた修復が行われている¹⁾。漆には、様々な産地があり、多種多様な混合物が用いられるため、修復材料の選定において、材料の科学的な同定が不可欠である。従来、不溶不融の高分子である漆の分析には、フーリエ変換赤外分光光度法 (FT-IR)、及び熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) が用いられてきたが、精度は十分でなかった。近年、Py-GC に質量分析法を組み合わせた熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (PyGC/MS) によって、より高い精度の分析が行われている。例えば、漆には産地によりその主成分の化学構造の一部が異なるが、Py-GC/MS を用いたアルキルフェノールに由来する質量電荷比 (m/z) 108 の比較により、産地の容易な識別が可能となった (図 1)²⁾。

漆に乾性油を混合した朱合漆は、伝統的に用いられて

おり、乾性油の添加によってより彩度の低い塗膜が得られる。混合する乾性油も不溶不融となり、漆と一部構造が似ているため、材料の同定が非常に困難である。そこで本研究では、朱合漆に着目し、その添加油の種類及び量における、FT-IR 及び Py-GC/MS の有用性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 材料

実験に用いた漆は、佐藤喜代松商店より購入した中国産の漆を精製した赤呂漆を使用した。添加した乾性油は、亜麻仁油、及び桐油を使用した。使用した材料のそれぞれの主成分の構造式を図 2 に示す。

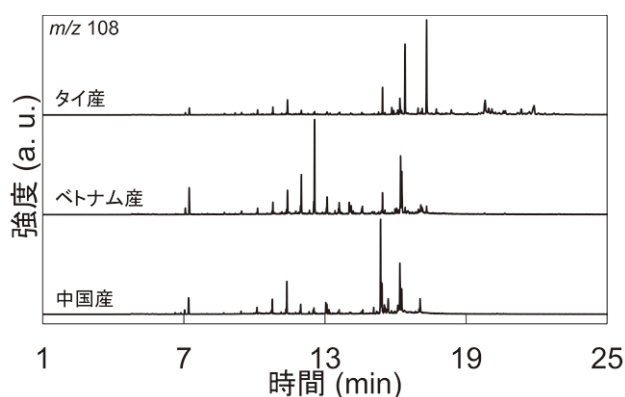


図 1 漆の産地別における Py-GC/MS における m/z 108 のクロマトグラム

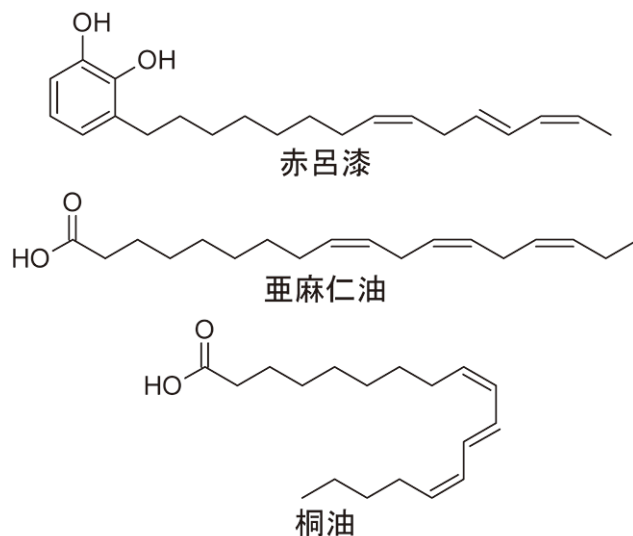


図 2 使用した材料の主成分の構造式

2.2 塗膜の作成

赤呂漆に重量比で0-30%の乾性油を混合した。その後、50 μm のフィルムアプリケーターを用いて、ガラス板に塗布し、20 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度60%にて1週間、静置して、塗膜を作成した。比較サンプルである乾性油のみの塗膜は、ガラス板に塗布後、180 $^{\circ}\text{C}$ にて2時間、加熱によって作成した。

2.3 塗膜の測定

2.3.1 塗膜の測色

塗膜の色は測色計（日本電色工業社製 SD-5000）の透過法による L^* / a^* / b^* の値により評価した。測定条件は、光源としてパルスキセノンランプを用い、受光角を0 $^{\circ}$ 、波長380-780 nmの範囲を5 nm間隔で出力した値から L^* / a^* / b^* を算出した。

2.3.2 FT-IR

FT-IRスペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計（PerkinElmer社製 Frontier FT-IR）のATR法によって測定を行った。

2.3.3 Py-GC/MS

Py-GC/MSのクロマトグラムは、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（Py部：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D, GC/MS部：島津製作所社製 GCMS-QP2010 SE）によって測定を行った。サンプル及び熱分解の条件は、約0.2 mgの試料を、500 $^{\circ}\text{C}$ にて0.3分間、熱分解を行った。ガスクロマトグラフの条件は、キャリアガスとしてヘリウム、及び微極性カラム（フロンティア・ラボ社製 UA-5；長さ30 m、内径0.25 mm、固定相膜厚0.25 μm ）を用い、スプリット

表1 作成した塗膜の組成及び L^* / a^* / b^* の値

サンプル	組成	L^* / a^* / b^*
A	赤呂漆 100%	59.2 / 25.2 / 83.4
L5	赤呂漆 95% + 亜麻仁油 5%	62.9 / 20.9 / 82.4
L10	赤呂漆 90% + 亜麻仁油 10%	64.9 / 18.8 / 82.0
L15	赤呂漆 85% + 亜麻仁油 15%	68.5 / 14.7 / 78.1
L20	赤呂漆 80% + 亜麻仁油 20%	71.3 / 11.6 / 75.3
L30	赤呂漆 70% + 亜麻仁油 30%	76.0 / 6.6 / 67.7
L	亜麻仁油 100%	94.5 / -3.6 / 10.9
T5	赤呂漆 95% + 桐油 5%	62.4 / 21.0 / 82.3
T10	赤呂漆 90% + 桐油 10%	67.6 / 15.2 / 79.3
T15	赤呂漆 85% + 桐油 15%	70.2 / 12.3 / 77.6
T20	赤呂漆 80% + 桐油 20%	73.2 / 8.4 / 73.0
T30	赤呂漆 70% + 桐油 30%	79.3 / 1.3 / 61.1
T	桐油 100%	94.5 / -2.9 / 7.8

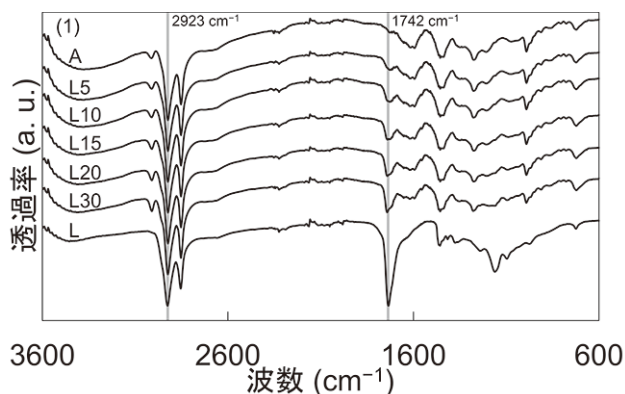
比を1:50、気化室温度を320 $^{\circ}\text{C}$ 、入口圧を50 kPa、カラム流量を1 mL min^{-1} とした。カラムの温度条件は、40 $^{\circ}\text{C}$ で2分間保持後に20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で320 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し9分間保持した。質量分析計の条件は、インターフェイス温度を320 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン源温度を200 $^{\circ}\text{C}$ 、70 eVの電子衝撃法でイオン化を行い、熱分解開始の1分後から25分後まで m/z 33-600を取得した。

3. 実験結果と考察

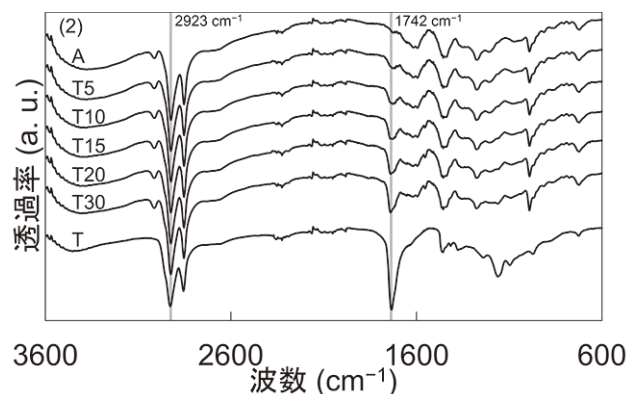
3.1 作成した塗膜の測定結果

作成した塗膜の組成及び L^* a^* b^* の値を表1に示す。乾性油の増加に伴って、明度を表す L^* が増加し、色味を表す a^* 及び b^* が減少しており、予想通り塗膜の彩度の低下が確認された。

次に、IRスペクトルを測定した（図3）。乾性油の添加に伴って、C=O結合の伸縮振動に由来する1742 cm^{-1}



(1) 亜麻仁油添加系漆



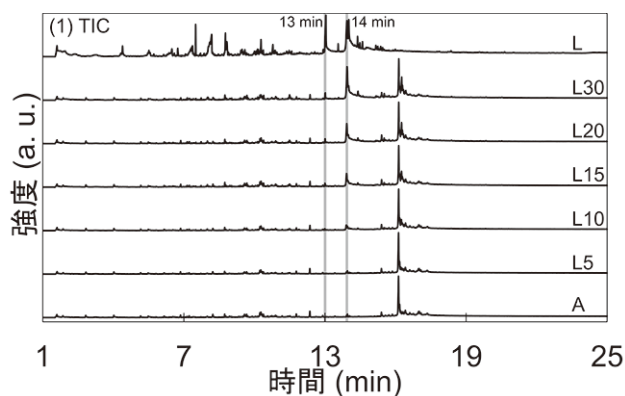
(2) 桐油添加系漆

図3 作成した塗膜のIRスペクトル

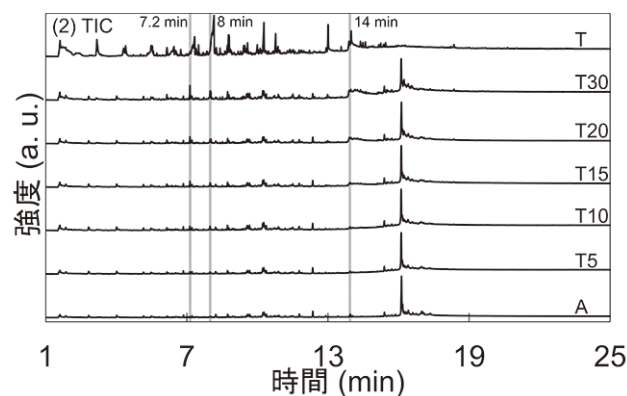
のピークが増加していた。また、C-Hの伸縮振動による 2923 cm^{-1} のピークは漆の主成分及び乾性油のどちらにもアルキル鎖が存在することから（図2）、全てのスペクトルから確認された。一方、亜麻仁油及び桐油のスペクトルの明確な差異は見られず、FT-IRによる両者の

識別は困難であった。これは、両者の主成分が、オクタデカトリエン酸の構造異性体であり（図2）、その他の成分も同様の構造であるためである。

続いて、塗膜のPy-GC/MSの測定を行った（図4）。トータルイオンクロマトグラム（TIC）より、亜麻仁油

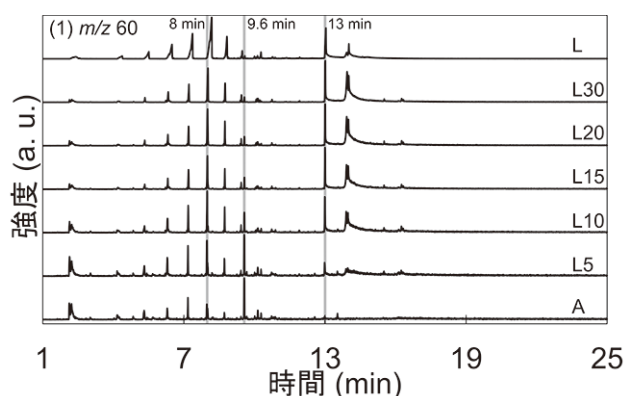


(1) 亜麻仁油添加系漆

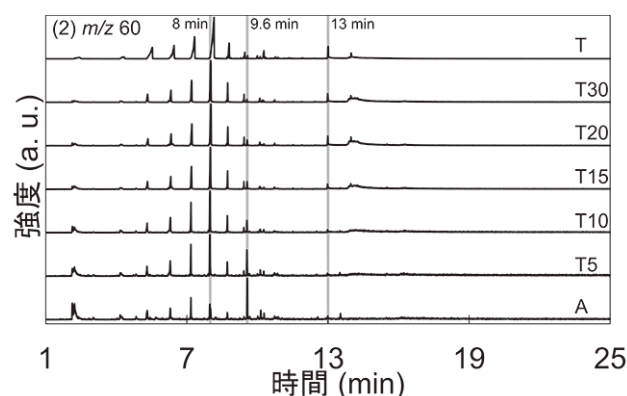


(2) 桐油添加系漆

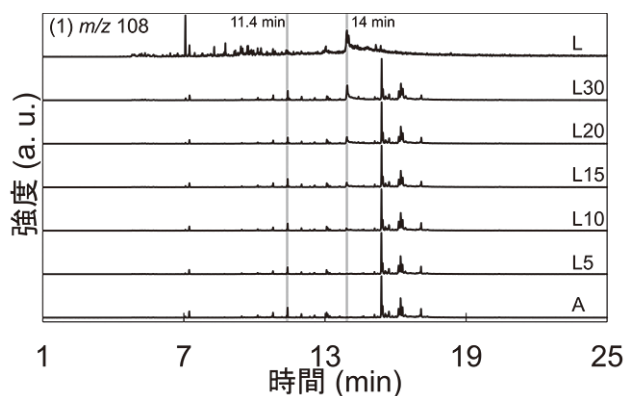
トータルイオンクロマトグラム(TIC)



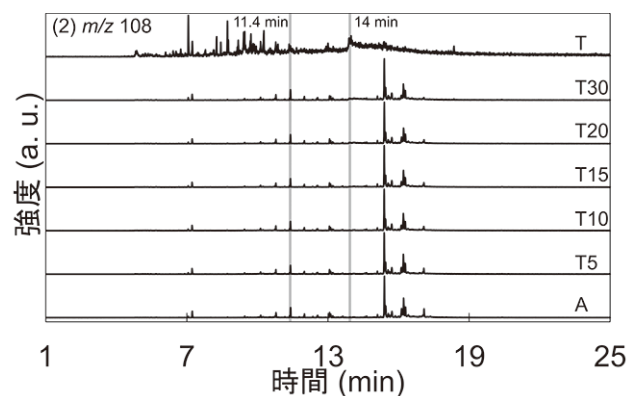
(1) 亜麻仁油添加系漆



(2) 桐油添加系漆

 m/z 60のクロマトグラム

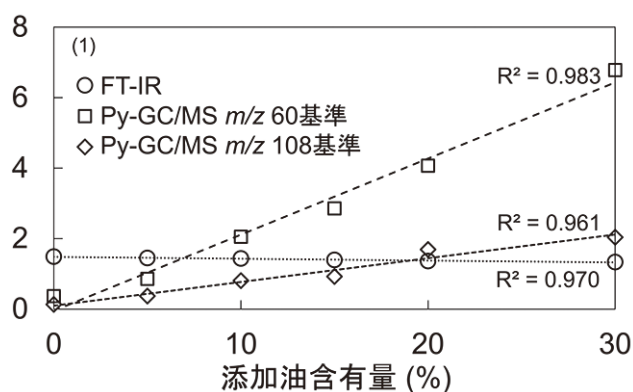
(1) 亜麻仁油添加系漆



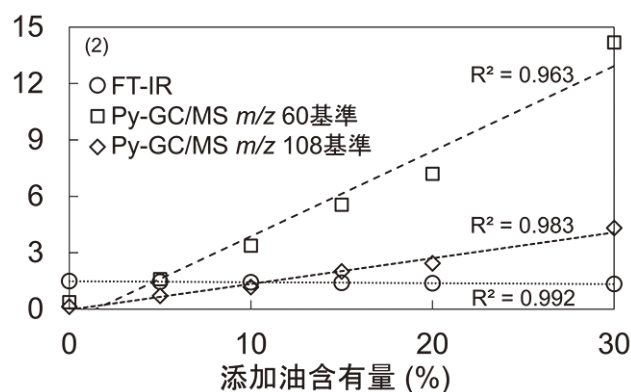
(2) 桐油添加系漆

 m/z 108のクロマトグラム

図4 作成した塗膜のPy-GC/MSのクロマトグラム



(1) 亜麻仁油添加系漆



(2) 桐油添加系漆

図5 それぞれの測定から作成した近似曲線と R^2 の値

の添加では13分及び14分に、桐油の添加では7.2分、8分、及び14分に新たなピークが確認された。続いて、 m/z 60及び108のクロマトグラムにて、比較を行った。 m/z 60では、9.6分に漆の糖類由来のピーク、8分、13分及び14分などに添加した乾性油の脂肪酸のピークが観測された。脂肪酸由来の8分のピークは、亜麻仁油及び桐油ともに同様に増加していたが、13分及び14分のピークにおいては、亜麻仁油においてよりシャープなピークであった。これは、主成分における二重結合の共役系の違いによって、熱分解の挙動が異なるためと考えられる(図2)。一方、 m/z 108は前述の通り、漆の主成分の分解物であるアルキルフェノールに由来したピークが11.4分などに観測される。さらに、乾性油の添加によって、脂肪酸のフラグメントと考えられるピークが14分に出現していた。こちらも m/z 60と同様に亜麻仁油の添加サンプルにおいて、よりシャープなピークであった。Py-GC/MSの結果より、 m/z 108によって漆の確認を行い、さらに m/z 60を確認することで添加油の種類を同定できる可能性が示唆された。

4. 結論

今回、FT-IR及びPy-GC/MSによる朱合漆の測定を行った。用いた乾性油である亜麻仁油と桐油において、Py-GC/MSの m/z 60のクロマトグラムで明確な差が確認され、両者の識別の可能性が示された。また、FT-IR及びPy-GC/MSのどちらの測定からも強い相関の近似曲線が得られ、朱合漆における添加油を定量できる可能性が示された。

文化財の修復では、劣化したサンプルの測定を行うこととなる。今後は、サンプルの劣化が測定結果に与える影響を検討する。

参考文献

- 1) 青木 繁夫：木材保存, 44 (2018).
- 2) 新村 典康, 宮腰 哲雄：塗装工学, 33 (1998).

3.2 検量線の作成

FT-IR及びPy-GC/MSの測定結果より、検量線を作成した(図5)。IRスペクトルでは、 2923 cm^{-1} のピークを基準にして 1742 cm^{-1} のピーク強度で検量線を作成した。一方、Py-GC/MSのクロマトグラムでは、 m/z 60の9.6分(図5 □)、もしくは m/z 108の11.4分(図5 ◇)のピークを基準にして m/z 60の8分のピーク強度で検量線を作成した。作成した全ての近似曲線の決定係数(R^2)が0.96以上であり、どちらの測定においても乾性油の添加量とピーク強度に強い相関が確認された。