

# 文化財に用いられる天然樹脂等高分子材料の熱分解ガスクロマトグラフィーによる成分分析

高分子系チーム 島村 哲朗, 安藤 信幸

## 要 旨

古建造物や工芸伝世品の多くには天然樹脂等の高分子材料が塗料、接着材等として使用されている。今後の適切な保存、修復方法を検討する上で、その材質や製作技法、そして過去の保存方法や修復履歴等を明らかにすることが重要である。そこで、各種漆材料、ボイル油並びに塗料、接着材料について硬化物を作製し、熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) 測定で得られたデータから、材料の判別等有用な知見が得られる可能性について検討した。その結果を以下に示す。

- 1) 漆材料硬化物について、日本産生漆と中国産生漆の判別は困難だったが、日本産生漆とミャンマー産生漆もしくはベトナム産生漆との判別は可能だった。また、ミャンマー産生漆とベトナム産生漆の判別も可能だった。そして、赤呂漆と黒呂漆の判別は困難であったが、朱合漆は添加物由来のピークの存在が確認できた。
- 2) ボイル油材料硬化物について、煮垂麻仁油、煮桐油並びに煮荏油は、僅かな相違が確認できたものの全体的に同様のピークパターンを示し、判別は困難であった。そして、これらボイル油材料硬化物のパイログラムは、朱合漆硬化物と同様にリテンションタイムが30~40分において幾つかのピークが検出され、これは朱合漆硬化物とそれ以外の漆材料硬化物を判別する有効な情報であると考えられた。
- 3) 塗料、接着材料硬化物について、ロジン、ダンマルゴム並びに柿渋は特徴的なピークパターンが得られ、今回測定した他の硬化物との判別は可能であった。ゼラチン、にかわ並びにふのりは特徴的なピークパターンが得られなかった。また、ポリビニルアルコールは測定開始直後に鋭く強いピークが集中したピークパターンとなった。

このように各種漆材料、ボイル油並びに塗料、接着材料の硬化物のPy-GC測定を行うことによって、材料判別等について幾つかの有用な知見を得ることができた。

## 1. 緒言

京都には数多くの古建造物や工芸伝世品が現存しているが、これらの多くには天然樹脂等（漆、にかわ、松脂等）の高分子材料が塗料、接着材等として使用されている。長い年月を経た古建造物や工芸伝世品を保存、修復して後世に伝え残していくためには、その材質や製作技法、そして過去の保存方法や修復履歴等を明らかにすることが重要であり、これらの知見から今後の適切な保存、修復方法への活用が期待できる。

しかし、これら高分子材料の硬化物の多くには、殆どの溶媒に不溶であり、加熱しても融けない三次元の網目構造を有しているものもあり、核磁気共鳴 (NMR) 分析や熱分析等といった分析が適用できない場合がある。例えば、NMR分析は液体もしくは溶液試料での測定であり、固体試料のNMR分析は液体もしくは溶液試料の測定と比べて良質のデータが得られにくい。また、熱硬化性樹脂の硬化物は融点を持たないので、熱分析

による融点測定が行えない。

一方、ガスクロマトグラフに熱分解装置を組み合わせた熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は、不溶不融の高分子材料に適用できる分析方法の一つであり、試料の形状を問わず、短時間且つ微量試料 (0.01~1mg程度) の測定が可能である。そして、Py-GCで得られたクロマトグラム (パイログラム) のパターンは材料の判別や同定について有効なデータであることが知られている<sup>1)</sup>。

そこで、本研究では上記高分子材料の硬化物を作製し、これら硬化物のPy-GC測定を行うことにより、材料の判別、材料特有のパイログラムの存在の有無、混合物の有無やその割合等、有用な知見を得られる可能性について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

#### 2.1.1 漆材料硬化物

漆材料硬化物の調製方法を以下に示す。日本産生漆、中国産生漆、赤呂漆、黒呂漆、朱合漆、ミャンマー産生漆、ベトナム産生漆（以上、全て市販品）は、それぞれガラス板にアプリケーション（膜厚50 $\mu$ m）を用いて塗布し、20 $^{\circ}$ C、80%RHの恒温恒湿槽に入れて硬化させた。そして、各塗膜が完全硬化しているのを確認後、室温で放置したものを試料とした。漆材料の硬化条件並びに放置日数を表1に示した。

表1 漆材料の硬化条件並びに放置日数

Run	漆材料	硬化条件	放置日数
1	日本産生漆	20 $^{\circ}$ C, 80%RH	67
2	中国産生漆		37
3	ミャンマー産生漆		-
4	ベトナム産生漆		37
5	赤呂漆		68
6	黒呂漆		68
7	朱合漆		68

#### 2.1.2 ボイル油材料硬化物

ボイル油材料硬化物の調製方法を以下に示す。乾性油である亜麻仁油（試薬一級）、桐油（市販品）、荏油（市販品）は加熱攪拌し、それぞれ煮亜麻仁油、煮桐油、煮荏油とした。これらをガラス板もしくはディスプレイポカップに塗布して室温で放置後、完全硬化したものを試料とした。また、煮亜麻仁油（市販品）はそのままガラス板に塗布して室温で放置後、完全硬化したものを試料とした。ボイル油材料の加熱条件並びに放置日数を表2に示した。

表2 ボイル油材料の加熱条件並びに放置日数

Run	試料	加熱条件	放置日数
8	煮亜麻仁油 1	140 $^{\circ}$ C, 5h	35
9	煮亜麻仁油 2	140 $^{\circ}$ C, 5h	89
10	煮亜麻仁油 3	140 $^{\circ}$ C, 18h	42
11	煮亜麻仁油 4	140 $^{\circ}$ C, 18h	80
12	煮桐油	140 $^{\circ}$ C, 5h	38
13	煮荏油	140 $^{\circ}$ C, 5h	40
14	煮亜麻仁油（市販品）	なし	50

#### 2.1.3 塗料・接着材料硬化物

塗料、接着材料硬化物の調製方法を以下に示す。ロジン（試薬一級）、ダンマルゴム（試薬）はそれぞれ加熱溶解し、ディスプレイポカップに流し入れて室温で放置後、完全硬化したものを試料とした。柿渋（市販品）はディスプレイポカップに流し入れて室温で放置後、完全硬化したものを試料とした。にかわ（牛皮由来、市販品）、ゼラチン（市販品）、ふのり（市販品）、並びに合成樹脂のポリビニルアルコール（n=1500~1800, ケン化度:98%, 試薬一級）は、それぞれ蒸留水を加えて加熱し、溶液状にしたものをディスプレイポカップに流し入れて室温で放置後、完全硬化したものを試料とした。塗料、接着材料硬化物の調製方法並びに放置日数を表3に示した。

表3 塗料、接着材料の調製方法並びに放置日数

Run	試料	調製方法	放置日数
15	ロジン	加熱溶解	83
16	ダンマルゴム	加熱溶解	84
17	柿渋	そのまま	1
18	にかわ	水添加, 加熱溶解	-
19	ゼラチン	水添加, 加熱溶解	-
20	ふのり	水添加, 加熱溶解	33
21	ポリビニルアルコール	水添加, 加熱溶解	7

### 2.2 Py-GC測定

漆材料や各種ボイル油等の硬化物は、室温での放置を経てからPy-GC測定を行った。Py-GCの装置並びに測定条件を以下に示す。熱分解装置は加熱炉方式の(株)ジェイ・サイエンス・ラボ製GPY-201型である。ガスクロマトグラフは(株)ジェイ・サイエンス・ラボ製

GC Labostage FW-PKD/SSL型で、分離カラムはJ&W Scientific製DB-5（5%-フェニル）メチルポリシロキサン型、長さ30m×内径0.32mm、膜厚0.25 $\mu$ m）を使用した。キャリアーガスはHeで、検出器はFID、検出部温度は310 $^{\circ}$ Cであった。熱分解温度は550 $^{\circ}$ C、ガスクロ

マトグラフ測定条件は分離カラムの炉を50℃で1分間保持後、5℃/分で300℃まで昇温させ、300℃で5分間保持させた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 漆材料硬化物のパイログラム

漆材料硬化物のパイログラムを図1～7にそれぞれ示した。日本産、中国産はピークパターンに大きな相違が見られず判別が困難であった。しかし、日本産または中国産とミャンマー産はリテンションタイム（以下r.t.）が10～30分でのピークパターンに相違が見られ判別が可能であった。そして、日本産または中国産とベトナム産はミャンマー産と同様な相違が見られ判別が可能であった。さらに、ミャンマー産とベトナム産

もピークパターンが異なり判別が可能であった。これは漆の主成分であるフェノール性化合物について、日本産、中国産がウルシオール、ミャンマー産がチチオール、ベトナム産がラッコールであることから<sup>2)</sup>、フェノール性化合物の違いがピークパターンに反映されたと考えられた。また、パイログラムは日本産または中国産、ベトナム産、ミャンマー産の順で複雑になった。

赤呂漆は生漆の水分を数%に調製したものであり、黒呂漆は生漆に鉄粉を添加して精製して鉄粉を除去後、水分を数%に調製したものであり、朱合漆は生漆に油類（煮亜麻仁油、煮荏油等）を添加して精製し、水分を数%に調製したものである<sup>3)</sup>。赤呂漆と黒呂漆のピークパターンは大きな相違が見られず判別が困難であった。朱合漆のパイログラムではr.t.が30～40分にお

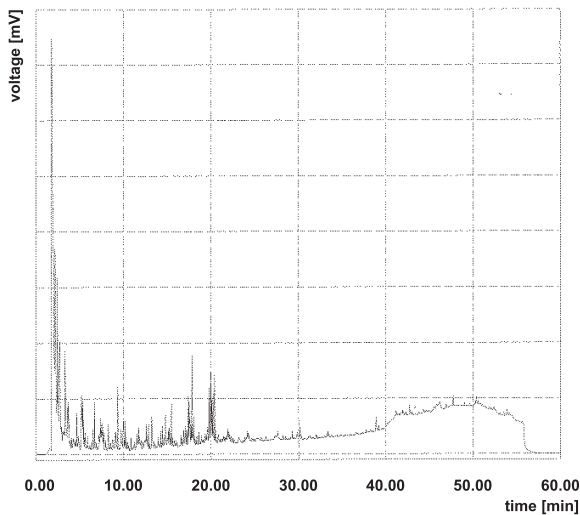


図1 日本産生漆硬化物のパイログラム

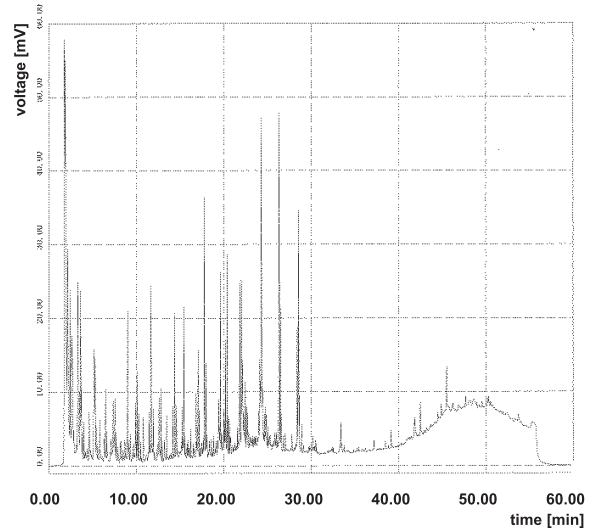


図3 ミャンマー産生漆硬化物のパイログラム

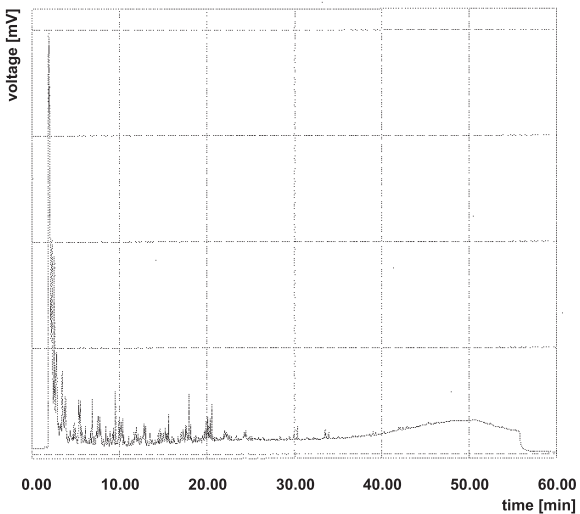


図2 中国産生漆硬化物のパイログラム

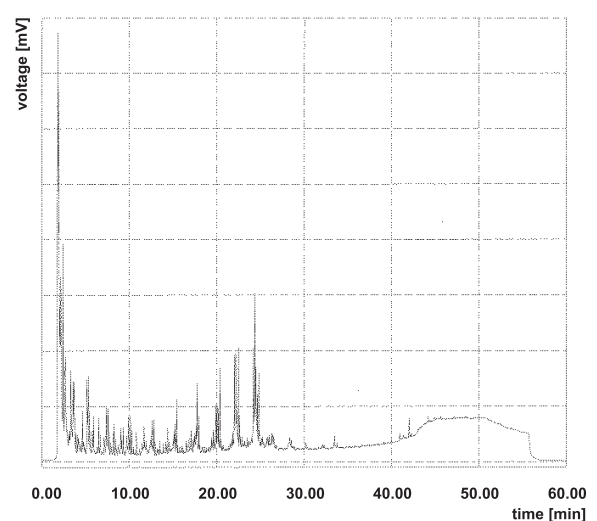


図4 ベトナム産生漆硬化物のパイログラム

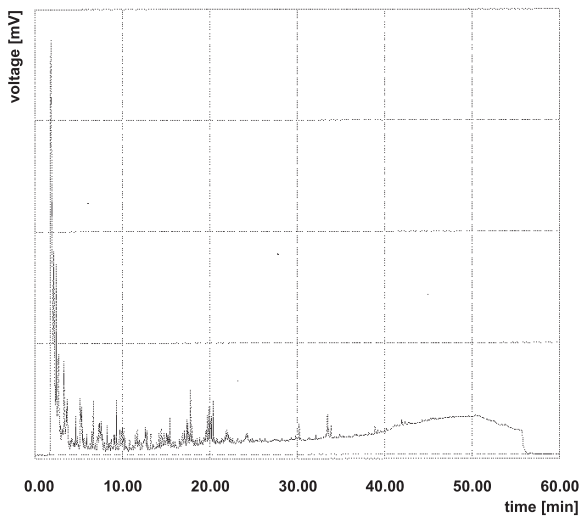


図5 赤呂漆硬化物のパイログラム

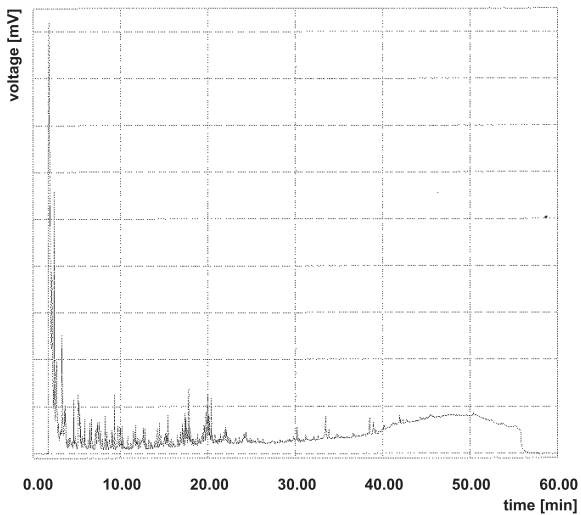


図6 黒呂漆硬化物のパイログラム

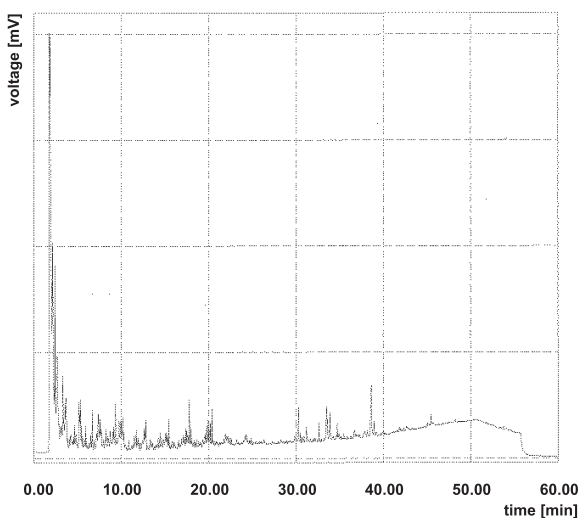


図7 朱合漆硬化物のパイログラム

いて幾つかのピークが検出されており、これらは他のパイログラムでは確認できないことから油材料等添加物由来のピークではないかと考えられた。

### 3.2 ボイル油材料硬化物のパイログラム

ボイル油材料硬化物のパイログラムを図8～14にそれぞれ示した。煮亜麻仁油1と煮荏油はピークパターンに大きな相違が見られず判別が困難であった。煮亜麻仁油1より長時間加熱攪拌した煮亜麻仁油3は、煮亜麻仁油1で検出されたr.t.が10分付近での鋭いピークが消失し、それ以外の主要なピークもその強度が低下していた。一方、r.t.が50分以降にピークが数本検出された。これは加熱による酸化重合反応で生成した高分子量化合物に由来するピークではないかと考えられた。煮亜麻仁油1, 3から更に放置日数を経た煮亜麻仁油2, 4について、煮亜麻仁油2は煮亜麻仁油1とほぼ同様のパイログラムが得られたのに対して、煮亜麻仁油4は煮亜麻仁油3と比べて、r.t.が50分付近のピーク強度とr.t.が55分付近のピーク強度が逆転し、r.t.が55分付近のピークが高くなっていた。これは18時間の加熱で得られた煮亜麻仁油は、5時間の加熱で得られた煮亜麻仁油と比べて、放置中での重合反応速度が速く高分子量化がより進行した化合物が多く生成したためと考えられた。煮桐油は煮亜麻仁油1並びに煮荏油と全体的に同様のピークパターンであり判別が困難であった。但し、煮桐油はr.t.が10分付近の鋭いピークが検出されず、r.t.が34分付近のピーク強度が煮亜麻仁油1並びに煮荏油と比べて低くなった。280℃, 1hの加熱条件で調製された煮亜麻仁油(市販品)のパイログラムは、他の煮亜麻仁油と同様のピークパターンであったが、r.t.が30分付近の鋭く強いピークが特徴的だった。そして、これらボイル油材料硬化物のパイログラムは、朱合漆硬化物も同様にr.t.が30～40分において幾つかのピークが検出された。朱合漆は油類(煮亜麻仁油, 煮荏油等)が添加されており、これらのことから漆材料硬化物のパイログラムのr.t.が30～40分におけるピークパターンは、朱合漆硬化物とそれ以外の漆材料硬化物を判別する有効な情報であると考えられた。

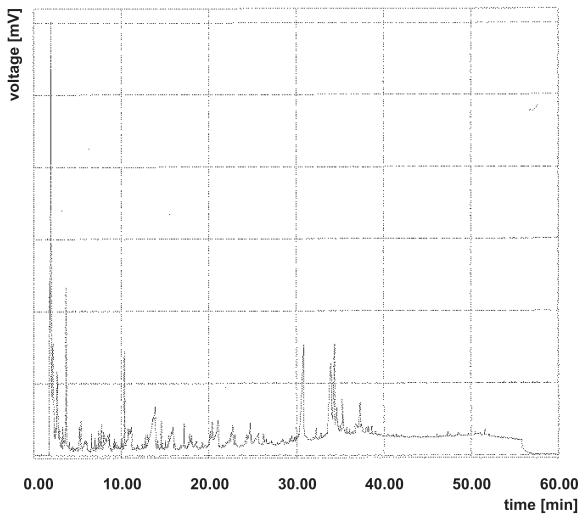


図8 煮亜麻仁油 1 硬化物のパイログラム

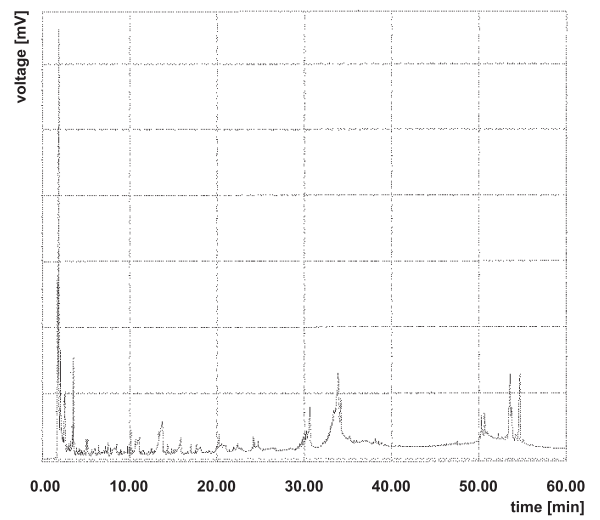


図11 煮亜麻仁油 4 硬化物のパイログラム

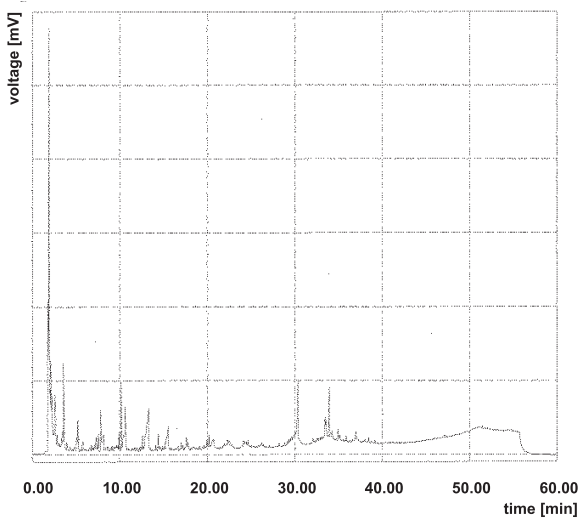


図9 煮亜麻仁油 2 硬化物のパイログラム

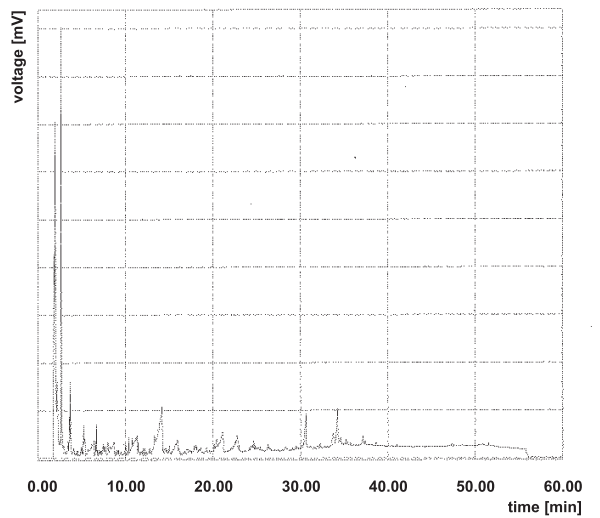


図12 煮桐油硬化物のパイログラム

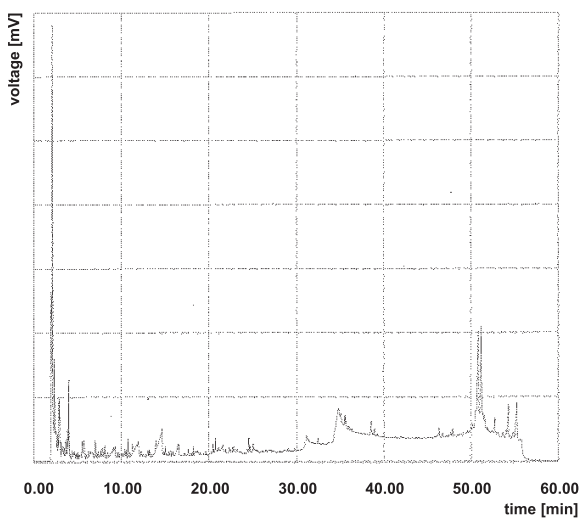


図10 煮亜麻仁油 3 硬化物のパイログラム

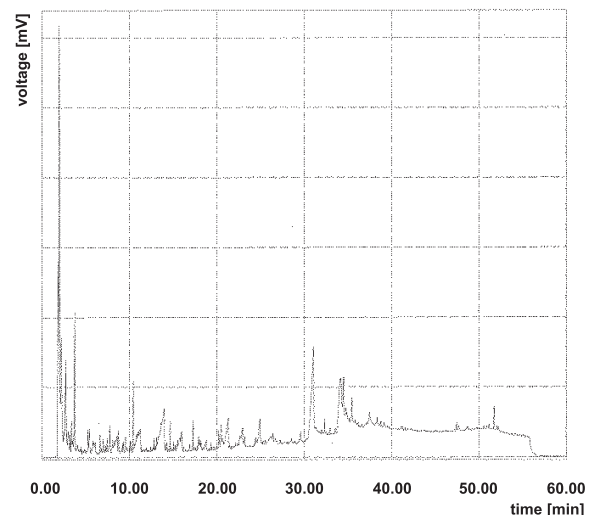


図13 煮荏油硬化物のパイログラム

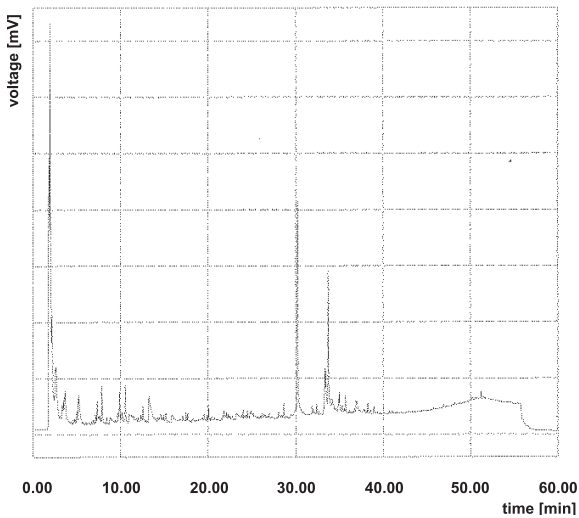


図14 煮亜麻仁油（市販品）硬化物のパイログラム

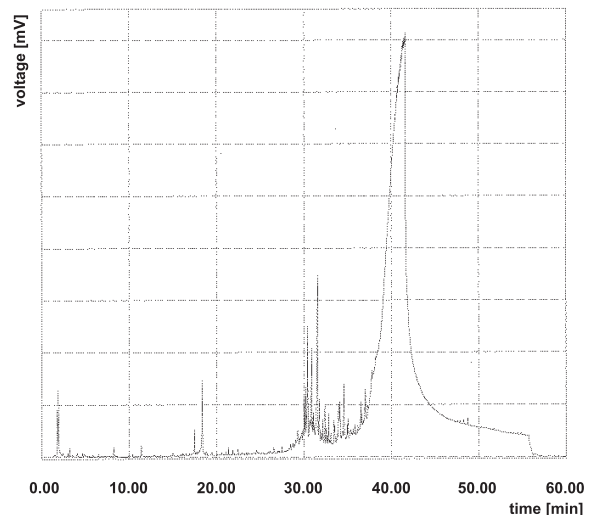


図15 ロジン硬化物のパイログラム

### 3.3 塗料，接着材料硬化物のパイログラム

塗料，接着材料硬化物のパイログラムを図15～21にそれぞれ示した。ロジンはr.t.が40分付近に特徴的なメインピークが検出された。また，r.t.が短い低分子量領域のピークが殆ど検出されなかった。ダンマルゴムはr.t.が長い高分子量領域のピーク強度が高かった。一方，柿渋はr.t.が20分付近に特徴的なピークが検出されたものの，高分子量領域のピークは殆ど検出されず，r.t.が10分以内の低分子量領域にピークが集中していた。主成分が共にタンパク質であるゼラチンとにかわは，全体的に同様のピークパターンであった。ふのりは特徴的なピークは確認できなかったが，今回測定した他の塗料，接着材料硬化物とは判別可能であった。一方，合成樹脂であるポリビニルアルコールはr.t.が5分以内に鋭く強いピークが集中していた。

## 4. まとめ

各種漆材料，ボイル油並びに塗料，接着材料について硬化物を作製し，熱分解温度が550℃でのPy-GC測定を行うことによって，材料の判別等有用な知見が得られる可能性について検討を行った結果，以下の知見を得た。

- 1) 漆材料硬化物について，日本産生漆と中国産生漆の判別は困難だったが，日本産生漆とミャンマー産生漆もしくはベトナム産生漆との判別は可能だった。また，ミャンマー産生漆とベトナム産生漆の判別も可能だった。これは漆の主成分であ

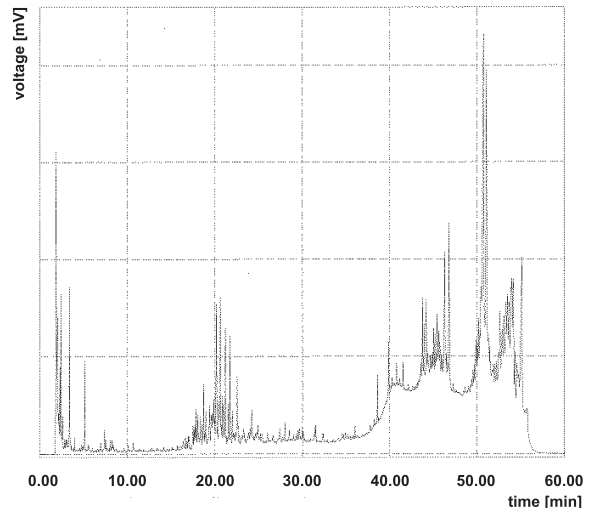


図16 ダンマルゴム硬化物のパイログラム

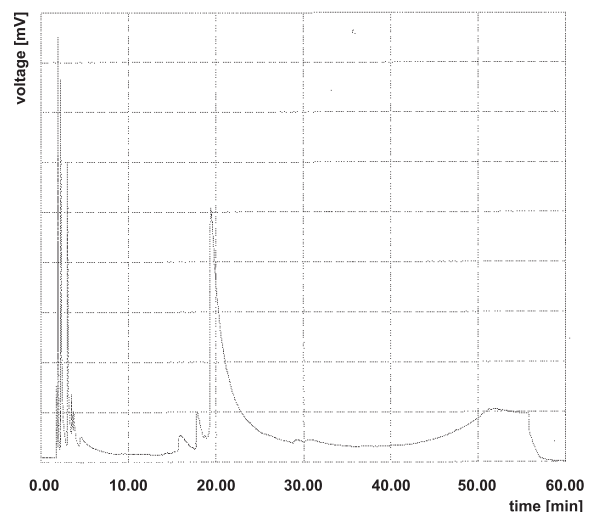


図17 柿渋硬化物のパイログラム

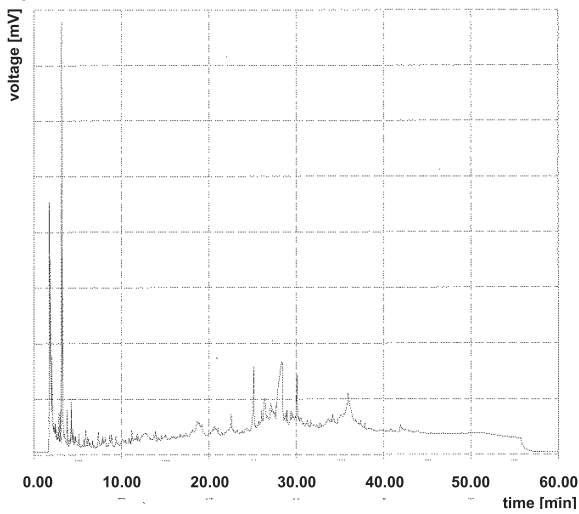


図18 にかわ硬化物のパイログラム

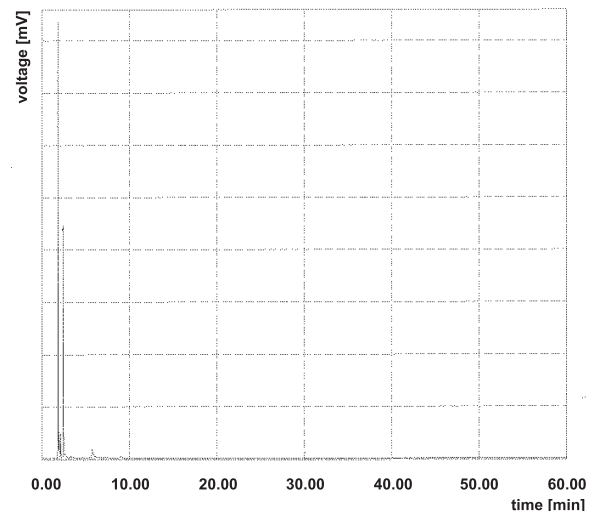


図21 ポリビニルアルコール硬化物のパイログラム

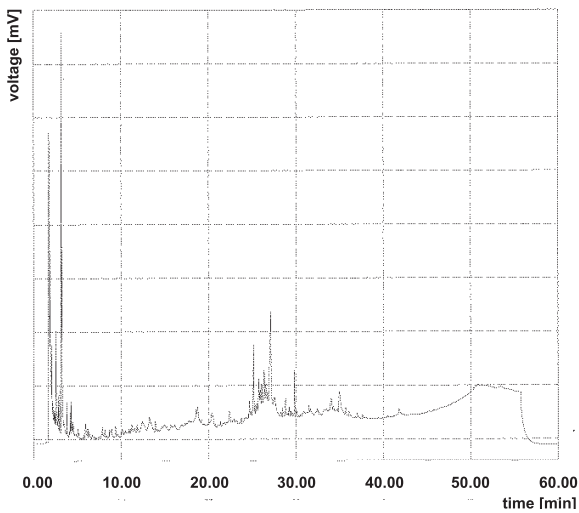


図19 ゼラチン硬化物のパイログラム

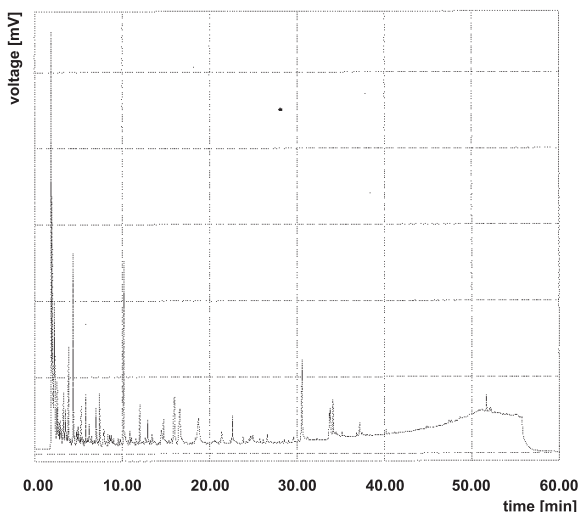


図20 ふのり硬化物のパイログラム

るフェノール性化合物の違いがピークパターンに反映されたからと考えられた。また、赤呂漆と黒呂漆の判別は困難であったが、朱合漆は添加物由来のピークの存在が確認できた。

- 2) ボイル油材料硬化物について、煮亜麻仁油、煮桐油並びに煮荏油は僅かな相違が確認できたものの全体的に同様のピークパターンを示し、判別は困難であった。そして、これらボイル油材料硬化物のパイログラムは、朱合漆硬化物と同様にr.t.が30~40分において幾つかのピークが検出された。このことから漆材料硬化物のパイログラムのr.t.が30~40分におけるピークパターンは、朱合漆硬化物とそれ以外の漆材料硬化物を判別する有効な情報であると考えられた。
- 3) 塗料、接着材料硬化物について、ロジン、ダンマルゴム並びに柿渋は特徴的なピークパターンが得られ、今回測定した他の硬化物との判別は可能であった。ゼラチン、にかわ並びにふのりは特徴的なピークパターンが得られなかった。ポリビニルアルコールは測定開始直後に鋭く強いピークが集中したピークパターンとなった。

以上、各種漆材料、ボイル油並びに塗料、接着材料の硬化物のPy-GC測定を行うことによって、材料判別等について幾つかの有用な知見を得ることができた。

今後はPy-GCと質量分析を組み合わせた分析法(Py-GC/MS)によって、これらの硬化物について熱分解成分の解析等詳細な検討を行い、また赤外分光分析等の他の分析方法と併せて文化財に用いられる天然樹脂等

高分子材料の成分分析法を確立する予定である。

参考文献

- 1) 柘植新, 大谷肇: “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集”, p.3, テクノシステム (1989) .
- 2) 寺田晃他: “漆ーその科学と実技”, p.33, 理工出版社 (1999) .
- 3) 同上 p.85.