

漆及び植物油の光劣化による構造変化について

伝統産業・地域活性化グループ 池永 誠
産業人材育成グループ 橘 洋一

要 旨

文化財の建造物に用いられる漆や植物油の劣化した塗膜の分析精度を向上させるために、促進耐候性試験機を用いて劣化による構造変化について検討を行った。はじめに、FT-IRを用いて測定を行ったところ、耐候性試験前後で、劣化による著しいスペクトルの変化が確認された。一方、Py-GC/MSを用いた測定では、ピーク比の変化は見られたが、クロマトグラムの形状に大きな変化は確認されなかった。それぞれの測定の結果より、劣化反応として、炭化水素鎖の酸化及び分解、ベンゼン環部位の分解が起こっていることが確認された。また劣化した塗膜の分析には、Py-GC/MSのような塗膜の表面から下層を含む塗膜全体を測定する手法が有効であることが見出された。

1. 緒言

文化財の建造物には、天然由来である漆や植物油が用いられている。これらの塗膜は、経年による劣化が避けられず、建造物を長く保護するためには劣化した塗膜の修復が必要である。修復材料の適切な選定には、当初用いられた材料の識別が不可欠である。科学機器を用いた塗膜の識別では、フーリエ変換赤外分光光度法 (FT-IR) や熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) が有効である¹⁻³⁾。しかし、漆や植物油といった天然由来の塗膜の劣化による構造変化の知見は極めて少なく、構造変化によって、材料の識別が困難なケースも散見される。そこで本研究では、塗膜材料の分析精度を向上させるために、漆、植物油、それらを混合した朱合漆の劣化による構造変化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精製漆である赤呂色漆を使用した。植物油は、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1に示す。

2.2 塗膜の作成

赤呂色漆に任意の割合で植物油を混合した。その後、50 μmのフィルムアプリケーションャーを用いてガラス板に塗布し、20℃、相対湿度60%にて1週間静置することで塗膜を作成した。植物油のみの塗膜は、ガラス板に塗布後、180℃にて2時間、加熱によって作成した。

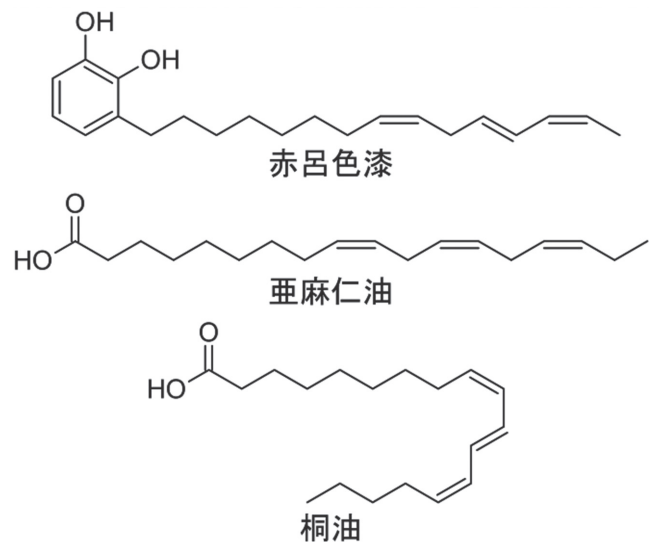


図1 使用した材料の主成分の構造式

2.3 耐候性試験

促進耐候性試験機 (スガ試験機社製 キセノンウェザーメーター SX-75) を用いて、塗膜の促進劣化を行った。暴露条件は、キセノンアークランプ (180 W/m² at 300-400 nm) の連続照射下で行った。ブラックパネル温度は63±3℃、槽内湿度は50%とした。試験時間は最大400時間とし、100時間単位でサンプルを抜き出し、それぞれの測定を行った。

2.4 塗膜の測定

2.4.1 測色

塗膜の色は分光光度 (日立ハイテック社製 U-4100) の透過法によるL* / a* / b*の値により評価した。測定条件は、光源としてハロゲンランプを用い、受光角を0°、

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。

2.4.2 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。

2.4.3 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℃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、スプリット比を1:10、気化室温度を320℃、入口圧を50 kPa、カラム流量を1 mL/分とした。カラムの温度条件は、40℃で2分間保持後に20℃/分で320℃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℃、イオン源温度を200℃、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分後まで質量電荷比 (m/z) 33-600を取得した。

3. 実験結果と考察

3.1 作成した塗膜及び測色

作成した塗膜の組成及び耐候性試験前の $L^* / a^* / b^*$ の値を表1に示す。過去の報告と同様に、漆に対する植物油の増加に伴って、明度を表す L^* が増加し、彩度を表す a^* 及び b^* が減少していた³⁾。また、亜麻仁油と比較して桐油の方が、明度が高く、彩度が低かった。

耐候性試験の試験時間に対する塗膜の色の変化 (色差) を図2に示す。全てのサンプルにおいて、耐候性試験100時間での色差が最も大きく、その後の変化はわずかであった。また、彩度が高い赤呂色漆の割合が多いサンプルや亜麻仁油を添加したサンプルの方が、耐候性試験前後の色差が大きい傾向が確認された。これは、彩度が高い濃色のサンプルにおいて、光の吸収が多いためと推察される。

表1 作成した塗膜の組成及び $L^* / a^* / b^*$ の値

サンプル	組成(重量比)	$L^* / a^* / b^*$
A	赤呂色漆 100%	60.4 / 22.5 / 81.7
L15	赤呂色漆 85%、亜麻仁油 15%	69.5 / 14.0 / 78.7
L30	赤呂色漆 70%、亜麻仁油 30%	78.5 / 4.2 / 67.0
L	亜麻仁油 100%	96.3 / -0.4 / 0.3
T15	赤呂色漆 85%、桐油 15%	74.3 / 8.3 / 72.3
T30	赤呂色漆 70%、桐油 30%	83.5 / -0.9 / 55.6
T	桐油 100%	95.9 / -1.3 / 2.8

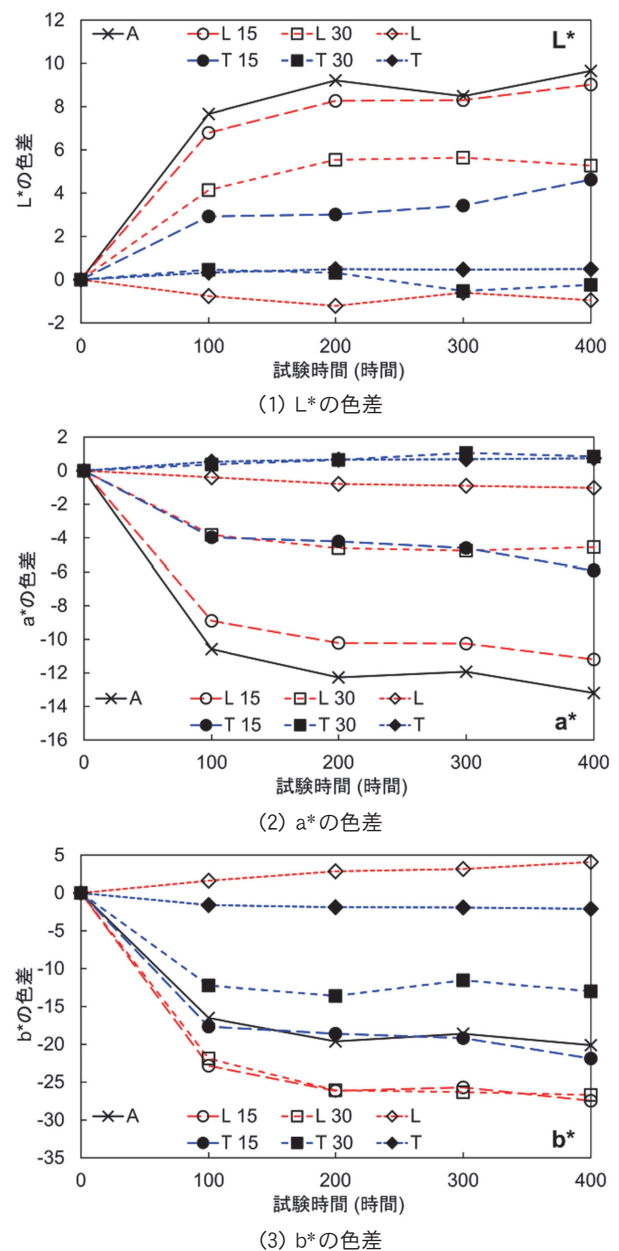
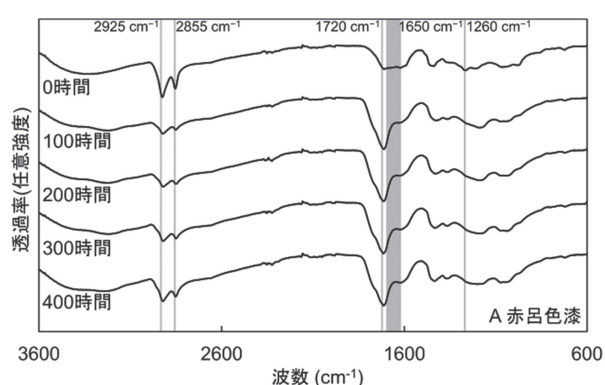


図2 耐候性試験前後による塗膜の色差

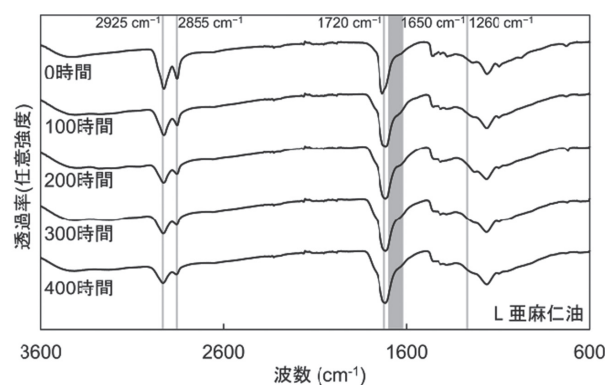
色差の値は、耐候性試験前の $L^* / a^* / b^*$ から、それぞれの試験時間後の $L^* / a^* / b^*$ の差より算出した。

3.2 FT-IR

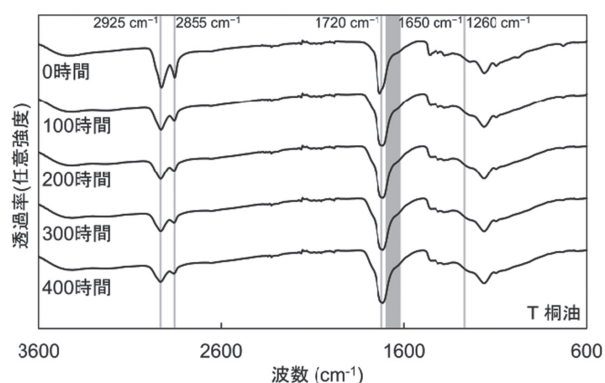
赤呂色漆、亜麻仁油、桐油の耐候性試験前後のFT-IRスペクトルを図3に示す。測色の試験と同様に耐候性試験100時間でのスペクトルの変化がもっとも顕著であった。全てのサンプルにおいて、C-H伸縮振動による2925及び2855 cm^{-1} のピークが減少し、C=O結合の伸縮振動に由来する1720 cm^{-1} のピークが増加していた。これは、主成分における長鎖の炭化水素鎖において酸化反応が起こり、新たにC=O結合を形成したことに由来すると考えられる。耐候性試験前の赤呂色漆において確認されたベンゼン環由来の1650 cm^{-1} のブロードなピーク、及



(1) 赤呂色漆のFT-IRスペクトル



(2) 亜麻仁油のFT-IRスペクトル



(3) 桐油のFT-IRスペクトル

図3 耐候性試験前後のFT-IRスペクトル

び1260 cm^{-1} のピークは、耐候性試験後のスペクトルでは、明確なピークを確認できなくなり、赤呂色漆と植物油のスペクトルが類似の形状となった。これは、C=O結合による1720 cm^{-1} のピークが大きくなったことに加え、光を吸収しやすいベンゼン環が分解したためと推測される。従って、より劣化が進行していくと、この傾向が顕著となり、最終的には、赤呂色漆と植物油のFT-IRによる識別は非常に困難となることが予想される。

3.3 Py-GC/MS

続いて、耐候性試験前後の塗膜のPy-GC/MSの測定を行った(図4)。植物油の主成分の分解物である脂肪酸のピークを示す m/z 60(図4(1))、及び赤呂色漆の主成分の分解物であるアルキルフェノールのピークを示す m/z 108(図4(2))のクロマトグラムを抽出した。得られるピークの検出時間は、分解物に結合した炭化水素鎖の長さ由来し、炭化水素鎖が長いほど検出時間が遅くなる。図4(1)において、(a) 7.6分と(b) 11.8分とし、図4(2)において、(a) 10.4分と(b) 14分とすることで、(a)と(b)のピーク面積比を算出した(図5)。この結果、全てのサンプルにおいて、耐候性試験時間が長くなるにしたがって、(a)の

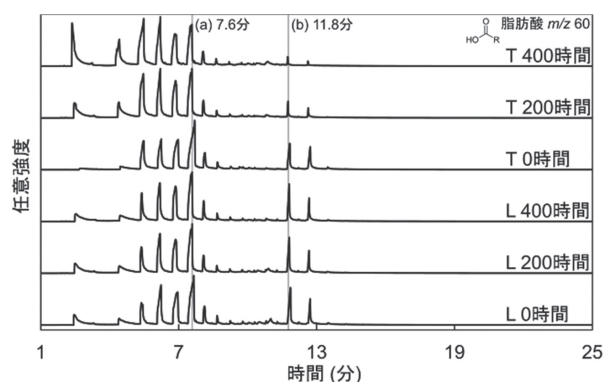
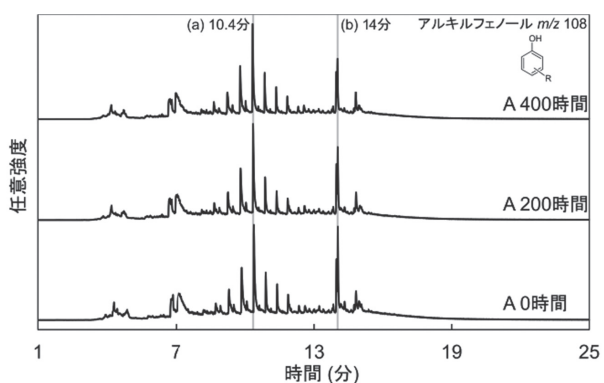
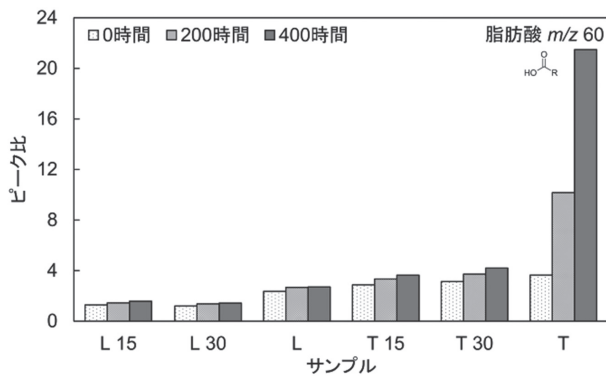
(1) 植物油における m/z 60のクロマトグラム(2) 赤呂色漆における m/z 108のクロマトグラム

図4 耐候性試験前後のPy-GC/MSにおけるクロマトグラム

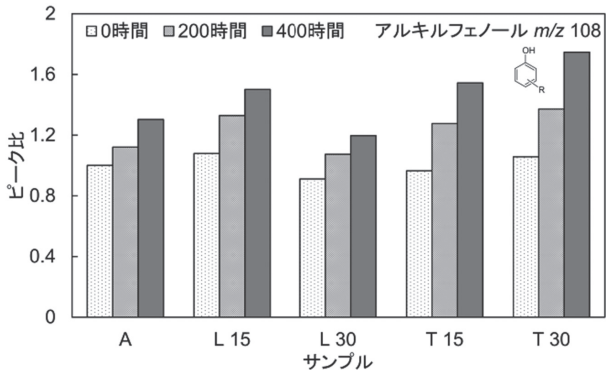
ピークが増加し、(b) のピークが減少していた。従って、耐候性試験によって、脂肪酸及びアルキルフェノールの炭化水素鎖が、より短いものへ分解したことが分かった。また、桐油の m/z 60 のピーク比のみ、特に変化が顕著であった。これは、桐油の炭化水素鎖の共役結合が長く、光の吸収による分解が起こりやすいためであると推察される。一方、赤呂色漆に桐油を添加したサンプルにおいては、ピーク比の変化は他のサンプルと同様であったことから、炭化水素鎖の共役結合より赤呂色漆のベンゼン環の方が光を吸収しやすく、桐油の分解が抑制されていることが示唆される。

3.4 塗膜劣化の考察

図6に今回、測定を行ったFT-IRとPy-GC/MSの塗膜の模式図を示す。塗膜表面の測定を行ったATR法によるFT-IRにおいては、耐候性試験前と耐候性試験100時間後において、著しい変化が確認された。一方、塗膜の表面から下層を含む塗膜全体を測定するPy-GC/MSにおいては、耐候性試験前後でピーク比の変化こそ見られ



(1) m/z 60のクロマトグラムにおけるピーク比



(2) m/z 108のクロマトグラムにおけるピーク比

図5 耐候性試験によるPy-GC/MSのピーク比の変化

(1) は7.6分と11.8分のピーク、及び (2) は10.4分と14分のピークの面積比より算出した。

たが、クロマトグラムの形状に大きな変化は確認されなかった。これらのことから、塗膜の劣化は表面で著しく進行することが分かった。FT-IR及びPy-GC/MSの結果より、劣化反応としては、炭化水素鎖の酸化及び分解、ベンゼン環部位の分解であると考えられる。以上の結果から、塗膜の材質の識別では、Py-GC/MSのような塗膜全体を測定する手法が有効であることが見出された。測色における結果もFT-IRに近い傾向であったことから、塗膜の色の変化も表面の状態に強い影響を受けることが示唆された。

4. 結論

耐候性試験による漆、植物油、朱合漆の劣化による構造変化について評価を行った。FT-IRの結果より、炭化水素鎖において、酸化反応が起きていることが推察された。また、耐候性試験後のサンプルにおいては、赤呂色漆のベンゼン環に由来したピークが減少しており、FT-IRによる赤呂色漆と植物油のスペクトルの形状が類似となった。最終的には赤呂色漆と植物油のFT-IRによる識別が困難になることが予想される。Py-GC/MSの結果では、炭化水素鎖の分解が確認されたが、全体のクロマトグラムに大きな変化がなかったことから、塗膜の表面から下層を含む塗膜全体を測定する本手法が劣化サンプルの測定に適していることが分かった。

今回の試験は、ガラス板上での試験機内での劣化である。素地及び周辺環境によって、劣化パターンの変化が予想されることから、引き続き、実サンプル等の測定で知見を集め、より精度の高い分析の確立を目指す。

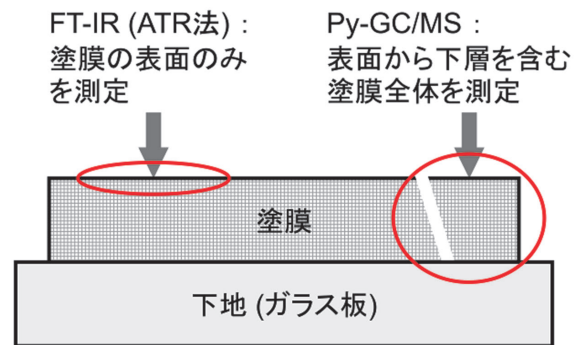


図6 測定を行った塗膜の模式図

謝辞

測定に使用した促進耐候性試験機(スガ試験機社製 キセノンウェザーメーター SX-75)は、2022年度の公益財

団法人JKAの補助事業により設置したものです。付記し、感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 見城 敏子: 色材協会誌, 46.7, p.419(1973).
- 2) 新村 典康, 宮腰 哲雄: 塗装工学, 33.4, p.166(1998).
- 3) 池永 誠, 橘 洋一: 京都市産業技術研究所研究報告, 10, p.26 (2020).