

漆の品質評価技術の開発

－ Py-GC/MSによる漆塗膜分析－

藤島夕喜代* 梶井紀孝* 江頭俊郎*

漆器に合成塗料や硬化剤等が添加されている事例が見受けられ、県内漆器企業から判別の依頼が増えてきた。そこで、プラスチックやゴムなどの混合物の分析に有効な熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法(Py-GC/MS)に着目し、漆への合成塗料の配合率と塗膜中硬化剤の含有量の分析方法を検討した。その結果、漆-ウレタン混合塗膜における漆の配合率を見積もることができた。また、硬化剤の特定(検出下限濃度1%)と漆に対する硬化剤濃度の定量が3~10%の範囲で可能となった。

キーワード: 漆塗膜, Py-GC/MS, 硬化剤含有量, 漆

Development of a Quality Evaluation Technique for Lacquer Film

- Analysis of Lacquer Film by Means of Py-GC/MS -

Yukiyo FUJISHIMA, Noritaka KAJII and Toshiro EGASHIRA

In recent years, synthetic paint and a curing agent have been added to the coating material used for lacquerware. We focused on Py-GC/MS, which has been used for analyzing plastic and rubber, for the analysis of lacquer film. We investigated the mixing ratio of paint to urushi and the amount of curing agent contained in the coating film. As a result, in the case of the coating film of urushi mixed with urethane, we were able to estimate the mixing ratio of urushi. In addition, we could identify the type and quantify the amount of curing agent used.

Keywords: lacquer film, Py-GC/MS, content of curing agent, urushi

1. 緒 言

製品の保護や美観を目的として、古くから塗料が使用されている。なかでも、漆はその独特の艶やかさや肉もち感から実用品に限らず、美術品にまで珍重されてきた。近年、塗料の進歩により、合成樹脂塗料においても漆塗膜に匹敵するほどの深みのある美しい塗膜を得られるようになってきた。また、漆を塗布する場合、伝統的な刷毛塗りに加えて、塗装効率の良さからスプレー塗装も行われるようになってきた。その際、一部の事業者では、塗膜が早く乾燥するように硬化剤を添加している。これを受けて、平成20年12月に日本漆器協同組合連合会では「漆に対して硬化剤配合量の上限が10%以内のとき“漆塗装”と表示できる」とのガイドラインを各産地に通達した。また、「漆と合成樹脂塗料の混合塗装の場合は漆の比率を付記すること」と同ガイドライン中で規定している。

家庭用品品質表示法では、一般消費者保護の観点から、事業者には製品の品質に関して適性に表示することを求めている。これは、輸入品に対しても適用されるため、輸入業者は輸入品の品質確認をする必要がある。

一方、プラスチックやゴムなどのような有機物の分析手法として熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法(Py-GC/MS)が利用されている。この分析法で使用する装置は、試料を加熱して分解する熱分解装置(パイロライザー)、分解して出てくる成分を分離する装置(ガスクロマトグラフ)、分離した各成分を同定する質量分析装置を組み合わせたものである。特別な前処理を行わずにプラスチック等の固形物の分析が可能であり、分離能力に優れることから混合物や添加剤の分析に広く用いられている。宮腰らはPy-GC/MSを用いて漆塗膜を2段階に熱分解することで得られる熱分解生成物の解析により漆の産地特定の検討をしている¹⁾。また、神谷らはオンライン紫外線照射/熱分解-ガスク

*繊維生活部

ロマトグラフ/質量分析法(UV/Py-GC/MS)を用いて、漆塗膜からの揮発性物質について解析している²⁾。

当場では、これまでフーリエ変換型赤外分光光度法(FT-IR)による塗膜分析が主であった。FT-IRは迅速かつ微量での測定が可能であることなどの種々の利点を有する分析法であるが、漆と合成樹脂の混合塗装や硬化剤含有量の定量には限界があった。本研究では、漆への合成塗料の配合率、漆に添加されている硬化剤の種類の特定制とその含有量分析を目的に、Py-GC/MSによる漆塗膜分析を検討した結果を報告する。

2. 実 験

2. 1 試料塗膜

漆塗膜試料は、中国産精製漆((有)能作うるし店製 朱合漆)にトリレンジイソシアネート(TDI)(和光純薬工業(株)製 95%以上)またはヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)(東京化成工業(株)製 98%以上)を適時添加し、攪拌混合したものをガラス板に塗布し、20℃、70%RHの恒温室で乾燥硬化させて作成し、そのまま1ヶ月以上経過したものを試験に用いた。漆との混合塗装には、新漆(寿化工(株)製)、カシュー塗料(カシュー(株)製)、2液性ウレタン(川上塗料(株)製)を漆と任意の割合で混合後、ガラス板に塗布し、同様の条件で乾燥硬化、養生させた。

2. 2 分析装置

図1は本研究で用いたPy-GC/MSの装置で、加熱炉型熱分解装置(フロンティア・ラボ(株)製 PY-2020iD)、ガスクロマトグラフ(アジレント・テクノロジー(株)製 7890A GC)、飛行時間型質量分析装置(日本電子(株)製 JMS-T100GCV)を組み合わせたものである。分離用分析カラムは金属キャピラリーカラム(フロンティア・ラボ(株)製 Ultra ALLOY⁺-5, 30m×0.25mm, 膜厚0.25μm)を用いた。また、FT-IRはフーリエ変換型赤外分光光度計(バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッド製 3100FT-IR)を使用した。

2. 3 分析手順

漆塗膜試料(重量約0.5mg)を熱分解装置の試料カップに入れ、400℃で30秒間熱分解し、発生したガスをガスクロマトグラフに導入した。ガスクロマトグラフの測定条件は、オープン温度40℃~300℃(昇温速度10℃/分)、スプリット比50:1である。得られた質量分析計の



図1 Py-GC/MSの装置概観

パイログラムからデータベース検索を実施することで物質を同定し、トータルイオンクロマトグラムの各ピークの面積から混合塗膜中の漆含有量や漆塗膜中の硬化剤含有量の算出をした。

3. 結 果

3. 1 分析条件

宮腰らはPy-GC/MSを用いて漆塗膜を400℃と500℃の2段階に熱分解することで分析を行っているため、塗膜の熱分解温度300~700℃、熱分解時間12秒で検討した。当初、試験に供する塗膜を塊のまま分析しようとしたので、400℃以下では充分な熱分解が進まず、500~550℃で分離分析可能であった。しかし、試料形状が塊のままでは分析データの再現性が得られなかった。そのため、試料重量を約0.5mgに、試験形状をフィルム上あるいは粉末状にし、分解時間を30秒と長めに設定したところ、熱分解温度400℃のとき再現性のある分析データを得た。図2にTDI含有漆塗膜のトータルイオンクロマトグラムを示すが、保持時間13.5分後のピークが硬化剤由来ピーク、約24分後のピークが漆

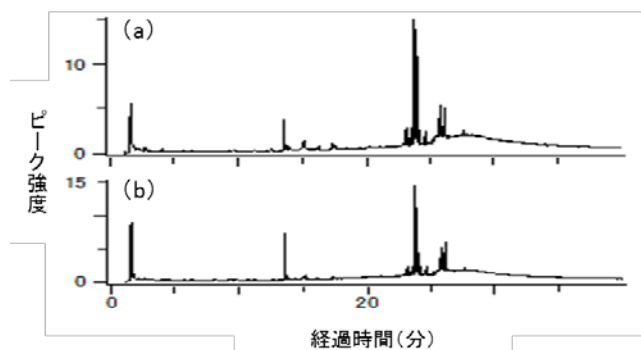


図2 TDI含有漆塗膜(a: TDI5%, b: TDI10%)のトータルイオンクロマトグラム

由来ピーク($m/z=314,318$)であった。以後の分析は分解温度 400°C 、分解時間30秒に統一した。

3. 2 塗膜主成分の分析

塗膜成分が単一物質の場合、塗膜成分の同定はFT-IRにおいても可能である。図3に油入り漆塗膜とカシュー塗膜の赤外スペクトルを示すが、油入りの漆塗膜の赤外スペクトルはカシュー塗料の赤外スペクトルと酷似するため、FT-IRではこれら混合物の識別が難しい。Py-GC/MSでは、マススペクトルの解析により油入り漆塗膜からはステアリン酸やパルミチン酸等の乾性油由来成分を、カシュー塗膜からはクレゾール核($m/z=108$)を検出し、これらの識別が可能であった。

漆にウレタン系合成塗料が混合されている塗膜をPy-GC/MSで分析した場合、ウレタンの種類によりトータルイオンクロマトグラムのパターンは異なるものの漆由来ピークは同一時間に検出され、そのピーク面積から混合塗膜中の漆含有量を見積もることができた。

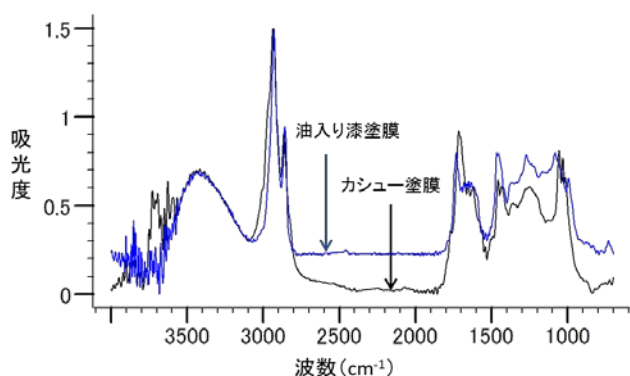


図3 油入り漆塗膜とカシュー塗膜の赤外スペクトル

3. 3 塗膜硬化剤の分析

分析に先立って産地で使用されている硬化剤の種類について聞き取り調査を実施したところ、主に「LH-80(寿化工(株)製)」、「UT20(斉藤(株)製)」、「IM(寿化工(株)製)」の3種類が使用されていた。他にウレタン系合成塗料の硬化剤として3種(カシュー(株)製、和信化学工業(株)製、川上塗料(株)製)を入手し、Py-GC/MSで分析した。その結果、ウレタン系硬化剤の1種類(川上塗料(株)製)のみにヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)が含まれており、残りの5種類はすべてトリレンジイソシアネート(TDI)に有機溶剤が混合されているものと判明した。そのため、硬化剤含有量分

析は、種類をTDIとHMDIの2種類に絞って検討した。

まず、FT-IRによる硬化剤含有量分析を試みた。TDI添加量が0、5、10%のときの赤外スペクトルを図4に示す。TDI含有量の増加に伴って 1720 および 1540 cm^{-1} のピーク強度が増加する。そのため、FT-IRにおいても硬化剤含有量を見積もることが可能であったが、FT-IRのみでは硬化剤の特定までは難しかった。

一方、Py-GC/MSを用いると硬化剤添加漆塗膜は、熱分解温度 400°C 、分解時間30秒のとき、トータルイオンクロマトグラムにおいて硬化剤由来ピークと漆由来ピークとに分離できる。それらのピーク面積比と硬化剤含有量との関係を図5に示す。硬化剤含有量3~10%で強い相関を示し、相関係数($r=0.92-0.95$)を得た。また、硬化剤含有量1%の試料においても硬化剤由来ピークを検出した。この検量線により漆塗膜中硬化剤含有量の定量が可能となる。また、マススペクトルの解析により硬化剤の同定が可能であった。

漆塗膜には、艶出しや粘度調整を目的として乾性油

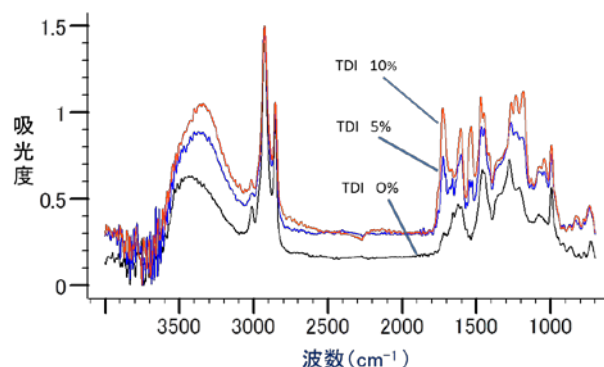


図4 漆塗膜(TDI 0%, 5%, 10%)の赤外スペクトル

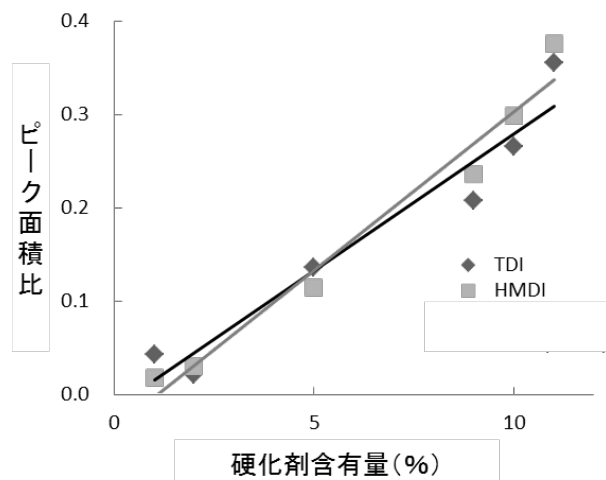


図5 硬化剤含有量とPy-GC/MSにおけるピーク強度比との関係

が添加されることがある。乾性油が添加されている場合、油無添加の場合とは異なる熱分解挙動を示し、分離した漆由来ピークと硬化剤由来ピークを得ることができなかつたため、油入り漆塗膜中の硬化剤含有量の定量は困難であった。

4. 結 言

漆への合成塗料の配合率、漆に添加されている硬化剤の特定とその含有量分析を目的に、Py-GC/MSによる漆塗膜分析を検討してきた。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) 漆-ウレタン混合塗膜の場合、漆由来のピーク面積から混合塗膜中の漆含有量を見積り可能である。
- (2) 漆塗膜に硬化剤が添加されている場合、添加されている硬化剤の種類が特定できる。さらに、3～10%で硬化剤含有量の定量が可能になった。また、硬化剤含有量が1%においても硬化剤由来ピークを検出できた。
- (3) 漆塗膜に乾性油が添加されているときの硬化剤含有量の定量においては、課題が明確になった。

今後、県内の漆器業者の支援に活用していきたい。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、終始情報提供を頂いた産地企業の皆様に感謝します。

参考文献

- 1) 宮腰哲雄, 永瀬喜助, 吉田孝. 漆科学の進歩—バイオポリマー漆の魅力—. (株)アイピーシー, 2000, p. 418.
- 2) 神谷嘉美, 武田紫穂里, 渡辺忠一, 宮腰哲雄. オンライン紫外線照射熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた生漆塗膜の紫外線劣化に伴う揮発生成物の検出と劣化機構の解析. BUNSEKI KAGAKU, 2011, vol. 60, no. 3, p. 269-274.