報 文

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

神谷 嘉美^{®1,2}, 武田紫穂里³, 渡辺 忠一³, 宮腰 哲雄²

本論文は、これまでにその存在は指摘されていたものの実際に分析されることのなかった、漆塗膜に紫外線を照射した際に発生する揮発性劣化生成物について検討を行った研究である。分析手法には、新しく開発された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 (UV/Py-GC/MS) 法を用いて、生漆塗膜からの揮発生成物について解析した。その結果、紫外線照射に伴う揮発成分は、漆膜に残存するウルシオール由来の2重結合が紫外線によるアリル転位に伴って活性化した部分に酸素が結合することで引き起こされる、酸化開裂反応が原因であることと示唆された。このように本論文では今まで着手されてこなかった生漆塗膜からの揮発性劣化生成物に対し、新たに開発された装置を用いて分析することで、紫外線劣化の際に起こる酸化開裂の反応について検討し、紫外線劣化機構に対する一定の見解を得た。

1 はじめに

漆は天然高分子塗料であり、耐久性・耐水性・耐薬品性に加え独特の質感や美観などの利点から、漆工品をはじめ建築物の塗装や接着剤として古来より広く用いられてきた。実用塗料としての長い歴史は、漆塗り出土品や数多く伝世する漆文化財が示すように、少なくとも7000年以上前に遡る。しかし漆は高い耐久性を見せる一方で、紫外線に曝されると劣化しやすい。屋外の漆塗り建造物では日光に直接曝されるだけでなく風雨の影響も受けるため、光沢の低下や変色だけでなく塗膜の消失によって下地や木地が露出する事例が少なくない。しかしながら、用いられている漆という材料自体が天然高分子塗料ゆえの複雑さを持つために、合成樹脂塗料に比べその劣化度合を化学的に評価することは少なく、詳細な光劣化メカニズムの解明は十分とは言いきれないものがある。

漆塗膜の紫外線照射による劣化の機構に関して、登石ら¹⁾は生漆塗膜の赤外線吸収スペクトルの変化からキリ油の自動酸化反応の場合に似ていると指摘し、共役二重結合部位において重合又は酸化分解反応が起こることで α,β -ジケトンを生じ、更に一部は重量損失から低分子化合物に変化して揮散すると考察した。なお生漆とは、漆樹より

樹液を採取する際に混入する木屑などを汙過したもので、加熱や攪拌^{かくはん}といった精製工程を行っていない漆液を示す名称である。笹森ら²⁾は紫外線を照射することで種々の漆塗膜の膜厚が減少する傾向にあることを示した。豊島³⁾は漆塗膜の紫外吸収測定の結果から、表層部で紫外線吸収作用のあるウルシオールとその重合物の成分が分解し気化消失したと結論づけている。また紫外線のエネルギーから、架橋によるC-O-C結合や脂肪族側鎖のC-C結合が切断されアルデヒドやケトンとなって気化消失すると推測した。

これまで紫外線照射に伴う漆塗膜の劣化現象に関する検討は、紫外線を照射して揮散せずに残った塗膜を研究対象にして実施され^{4)~6)}、我々も複層構造の漆膜や種々の黒漆塗膜を実験の対象試料として検討してきた^{7)~8)}。残存成分となる塗膜が研究の主体となっていたのは、有機溶剤に溶解しない漆塗膜の性質によるものであり、分析手段が限定されることに起因している。言い換えれば、紫外線の曝露^{ばく}によって劣化した不揮発成分を観察することが、紫外線と漆塗膜との関係を考察する唯一の手段だったのである。それゆえ揮発成分に関して、化学的な測定を実施することで検証することはできないため、推測するほか手だてがなかった。

しかし近年になって著者らの中の渡辺らが、劣化過程において発生する劣化生成物のうち、試料から外部へ放出される揮発性成分について情報を得るための装置を開発した⁹⁾¹⁰⁾。この手法では紫外線を試料に直接照射し、生成する物質をオンラインでガスクロマトグラフィー/質量分析装置に導入し測定することで、ナノグラムオーダーの劣化

¹⁾ 現在所属 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター: 115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10

²⁾ 明治大学理工学部: 214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

³⁾ フロンティア・ラボ株式会社: 963-8862 福島県郡山市菜根 1-8-14

Fig. 1 Structure of typical urushiol

生成物であっても測定が可能となった。

そこで本研究では、これまでに指摘されながらも検証できなかった漆塗膜の紫外線劣化に伴う揮発性生成物に対して、新しく開発された装置を用いて実験を行うことを目的とした。しかし漆のような複雑な天然高分子材料については、最適条件を探る必要があったため様々な条件下で測定を行い、測定条件を決定するとともに、漆塗膜の紫外線による劣化機構との関係を考察した。

2 実験

2.1 試料塗膜の作製

漆は様々な成分からなる天然の有機高分子材料である。漆液を採取できるのは漆科植物中の漆属（学名 *Rhus*）で、東アジアに生育している。日本・中国・韓国に生育している樹種は *Rhus verniciflua*（和名：ウルシノキ）という同種の樹である。現在、日本国内で利用されている漆液の95%以上が中国産の漆であることから、本研究では中国産漆を研究の対象とした。漆液には主成分のウルシオール、多糖類と糖タンパク、水、ウルシオールを硬化させるために必要なラッカーゼ酵素が含まれている。Fig. 1に示すように、漆塗膜の塗膜形成要素であるウルシオールは、ベンゼン環の1位と2位が水酸基に置換されたカテコールの3位に、炭素数15の飽和体～トリエン体の側鎖を有した構造である。漆液は精製工程や顔料等の混入によって、様々な種類の漆塗料へと加工する。そこで、あらゆる漆塗料の原料となる生漆液（漆樹より採取した樹液で、綿戸過したもの）

Fig. 2 Schematic of on-line ultra violet radiation/pyrolysis-GC/MS system

を実験試料とした。

塗膜の作製にあたり生漆に含まれる細かな塵^{ちり}を取り除くため、合成漆戸紙を用いて中国城口産の生漆液を戸過した。戸過した生漆液はガラス板上へ、76 μm (wet) の丸ブレードフィルムアプリーケーターを用いて塗布した。漆は一定の温度湿度環境下において酸化重合を引き起こして、液体から塗膜へと変化するため、温度19～20℃・湿度77～80%で48時間硬化させた。製膜した後は、紫外線の当たらない暗所に1年半以上放置し、生漆塗膜の自動酸化が十分に進行したものを実験試料として使用した。

2.2 分析装置

紫外線 (UV) 照射と加熱炉型熱分解 (Py) 装置を組み合わせた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 (UV/Py-GC/MS) は、紫外線照射に伴う揮発成分をオンラインで分析・評価するために開発されたものである。本分析手法は、微量試料を任意の温度に設定して加熱した加熱炉へ入れ、任意の雰囲気中で紫外線を直接試料に照射することで、光・熱・酸化などの劣化過程で発生する生成物を分析する。使用したシステムの構成をFig. 2に示す。加熱炉型熱分解装置には、多機能型ダブルショット・パイロライザー Py-2020iD（フロンティア・ラボ製）を用い、ガスクロマトグラフィー/質量分析システム (GC/MS) には 6890/5973 (Agilent 製) を使用した。マイクロ紫外線照射装置 UV-1045E（フロンティア・ラボ製）を用いたシステムは光ファイバーケーブルを経由し、GC/MSに直結したパイロライザー内に導入することで紫外線を直接、加熱炉型熱分解装置内の円筒形の試料カップ（内径4 mm、高さ8 mm）にセットした生漆塗膜へ照射する。そして任意の温度に保持されたパイロライザー内にて、紫外線照射によって発生したガス成分はGC/MSに

Fig. 3 Total ion chromatograms of volatile degradation products from raw lacquer film during UV irradiation ; (a) UV 30 h, (b) UV 1 h (pyrolyzer temperature : 100 °C)

よって分析される。なお UV-1045E は重水素ランプ（波長範囲 210～1100 nm）を光源としており、照射強度は 254 nm で $13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上、290～390 nm では $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上である。

2・3 実験手順

揮発生成物の測定では、劣化により生じた低沸点の揮発性ガスを感度よく検出する必要がある。そこで液体窒素にキャピラリー分離カラムの先端部を浸漬して、揮発性の劣化生成物を冷却捕捉した後、カラムを取り出して GC/MS 分析を行う方法を用いた。試料カップにセットする試料片は直径 3 mm のマイクロパンチャーを用いて、測定ごとに生漆塗膜から採取した。1 回の測定には生漆塗膜 1 枚（約 0.3 mg）を使用した。紫外線照射中の加熱炉の雰囲気ガスの選定には、ヘリウムガスと空気ガスの両者を試した。その結果、酸化劣化がより進行する空気を雰囲気ガスに決定した。以下に測定装置と測定条件をまとめる。

加熱炉温度（紫外線照射中の温度）：

60 °C, 100 °C, 200 °C,

オープン条件：

40 °C（2 分）- 20 °C/min 昇温 - 320 °C（2 分）

分離カラム：金属キャピラリーカラム Ultra ALLOY-5
（0.25 mm × 30 m, 膜厚 0.25 μm ）

3 結果及び考察

3・1 分析条件の決定

3・1・1 紫外線照射時間 まず加熱炉温度を 100 °C に設定し、空気ガス雰囲気中で 1 時間の測定を行った。生漆

Fig. 4 Total ion chromatograms of volatile degradation products from raw lacquer film during UV irradiation ; (a) pyrolyzer temperature : 200 °C, (b) pyrolyzer temperature : 100 °C

塗膜に紫外線を照射した場合と、紫外線を照射しない場合での揮発性の劣化生成物を比較すると、揮発性劣化生成物のピーク強度はそれほど大きなものとならなかった。よって劣化生成物の変化を論じるには 1 時間の照射では不適であると判断し、紫外線照射時間を延長することとした。Fig. 3 に、生漆塗膜に紫外線を 30 時間照射した場合 (a) と 1 時間照射した場合 (b) の、トータルイオンクロマトグラム (TIC) を示す。紫外線を 1 時間照射した結果と比較すると、紫外線照射を 30 時間行った塗膜試料で、より多くの揮発生成物が確認される結果となった。

3・1・2 加熱炉温度 次に揮発成分の検出強度が微小となるのを解決するため、紫外線照射中の加熱炉温度の設定を変化させる必要があると考え、100 °C の場合と 200 °C の場合で検討した。Fig. 4 に加熱炉温度を変化させて、生漆塗膜に 30 時間紫外線を照射した際の TIC を比較して示す。加熱炉を 200 °C にすることで、揮発性の生成物が 100 °C の場合よりも数多く観測されることが分かった。Fig. 5 には生漆塗膜に対して紫外線を照射しないで、100 °C から 800 °C まで加熱した際の EGA サーモグラムを示した。Fig. 5 に観測される全体の発生ガス量に比べて、200 °C での揮発性生成物の発生はごくわずかであることが分かる。生成物の発生量が増加するのは 250 °C 以降であり、塗膜の熱分解は 200 °C においては考慮しなくてよいと判断した。よって加熱炉の温度条件には、200 °C を用いることとした。

3・2 UV/Py-GC/MS 法による揮発成分の測定

3・1 の結果から、紫外線照射中の加熱炉温度を 200 °C、

Fig. 5 Describe EGA thermogram from raw lacquer film in relation to temperature

Fig. 6 Total ion chromatograms of volatile degradation products from raw lacquer film during 30 h UV irradiation

紫外線照射を 30 時間として測定を行うことが適切と判断した。

Fig. 6 には、生漆塗膜に 200 °C で 30 時間紫外線を照射した際の TIC の、揮発性生成物が主として観測される領域の拡大図を示す。紫外線照射時間によって発生した主なピーク成分には番号を振り分け、化合物の帰属を Fig. 7 に示した。

ここで、Fig. 7 に示した化合物の生成過程を考察するため、漆の硬化過程を説明する。漆は一般的に使用されている多くの合成塗料と異なり、有機溶剤を一切用いることなく塗膜を形成する。その硬化過程 (Fig. 8) は大別して 2 段階に分けられる^{11)~12)}。第 1 段階とは、酵素の働きによって水酸基部分が脱水素化した際に発生するラジカルを用いて、ウルシオールが重合する反応 (酵素重合) である。続く第 2 段階の反応は、酵素重合がある程度進行した後、側鎖の 2 重結合により引き起こされる自動酸化重合である。

Fig. 7 The volatile compounds generated during UV irradiation

1) Enzyme oxidation

2) Auto oxidation

Fig. 8 Polymerization mechanism

Fig. 9 Deteriorative reaction of urushiol structure caused by UV irradiation

これら二つの重合によって形成される漆塗膜は、(1) 側鎖の 2 重結合部分から構成され密に架橋が進行した部分、(2) 側鎖に不飽和部を持たない構造によって構成された末端部分という二つの構造が存在していると考えられている。つまり 2 重結合を一つのみ含むか、あるいは全く含まない側鎖をもつものは、そのほとんどが自動酸化重合に関与しないと推察される。また形成された漆塗膜は若干の 2 重結合を含んでいるため、紫外線などによってこれら 2 重結合の切断や、酸素の付加反応が起こりやすいと容易に想像される。側鎖中のモノ、ジ、トリオレフィンが酸素により酸化されると仮定した場合には、パーオキシ酸を経て架橋や分解反応が進行する¹³⁾。更にウルシオール以外の物質が漆塗膜に含まれていることから、紫外線照射に伴う揮発性劣化生成物は数多く発生すると思われる。漆塗膜に含まれる多糖やタンパク、ウルシオール重合物の相互作用を考えると、劣化現象は複雑にならざるを得ないと熊野毅も指摘している¹³⁾。しかしながらウルシオール以外の成分は、元々少量しか漆液に含まれておらず、必然的に紫外線

Fig. 10 Oxidation reaction of polymer due to UV irradiation

によるそれらからの揮発性の分解物の発生量は少なくなる。

以上のことを考慮し、ウルシオール分解物として Fig. 6 及び Fig. 7 に示した成分が観測されたことから、Fig. 9 に示すような酸化分解反応が推察される。漆塗膜の硬化反応が進行してもウルシオール側鎖の 2 重結合は完全には消失しないため、これらの 2 重結合が紫外線の劣化の反応点となると予想される。この反応の概要を説明すると、まず紫外線による 2 重結合の活性化に伴ってアリル転位が起きる。次に周囲の酸素との酸化反応によって発生したラジカル種によって、分子鎖切断が生じる。このような反応の結果、様々な揮発性の生成物が発生するものと考えられる。Fig. 10 に、2 重結合を含む一般的な高分子材料で生じる酸化分解反応を示す^{14)~16)}。したがって漆塗膜においても同様の反応が起きる可能性は高く、ウルシオール側鎖の 2 重結合が酸化し、アルデヒド類やカルボン酸などの揮発性劣化生成物が確認されたと考察する。

以上、揮発成分の分析結果を統合すると、発生する揮発性の劣化生成物は漆塗膜の主成分であるウルシオール重合物の構造に深く関与するものである。これらの結果は、先行研究で実証できなかった紫外線による分子鎖の切断と、切断片が揮発していることの証明になるとと思われる。

4 ま と め

本論文では、これまで検討されてこなかった漆塗膜からの揮発生成物を検証するため、新しく開発されたオンライン UV/Py-GC/MS 法を用いて分析し議論した。その結果、紫外線劣化の際におこる 2 重結合の酸化開裂の具体的な反応について、ある一定の見解を得た。測定結果により、漆塗膜から揮発する成分はウルシオール構造に起因するということが明らかとなった。今後、実際の塗料として使用されることの多い透漆や黒漆といった〔くろめ漆（精製加工された漆液の総称）〕についても検証することで、漆塗膜の劣化メカニズムの解明は一層促される可能性がある。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術研究補助金（19700667）並びに科学研究補助金・特別研究員奨励費（20・11442）により実施したものを含む。

文 献

- 1) 登石 健三, 見城 敏子: 色材協会誌, **40** (2), 92 (1967).
- 2) 笹森 正人, 江頭 俊郎, 鉄田 一男: 石川県工業試験場研究報告, **38**, 34 (1990).
- 3) 豊島 清: マテリアルライフ学会誌, **8** (1), 28 (1996).
- 4) 見城 敏子: 色材協会誌, **46** (7), 420 (1973).
- 5) 小川 俊夫, 藪武 宣, 坂本 誠: マテリアルライフ学会誌, **4** (3), 130 (1992).
- 6) 大藪 泰, 阿佐 見 徹, 小川 俊夫: マテリアルライフ学会誌, **10** (1), 43 (1998).
- 7) Y. Kamiya, R. Lu, T. Kumamoto, T. Honda, T.

- Miyakoshi: *Surf. Int. Anal.*, **38**, 1311 (2006).
- 8) 神谷 嘉美, 宮腰 哲雄: 次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究 紀要, **1**, 36 (2008).
- 9) C. Watanabe, S. Tsuge, H. Ohtani: *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1467 (2009).
- 10) T. Yuzawa, C. Watanabe, S. Tsuge, N. Shimane, H. Imai: *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 91 (2011).
- 11) 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—”, (2000), (株)アイピーシー).
- 12) R. Lu, S. Harigaya, T. Ishimura, K. Nagase, T. Miyakoshi: *Prog. Org. Coat.*, **51**, 238 (2004).
- 13) 熊野 裕従: 色材, **70** (12), 808 (1997).
- 14) 並木 満夫, 松下 雪郎: “食品成分の相互作用”, (1980), (講談社).
- 15) 大澤 善次郎: “高分子の光安定化技術”, p. 47 (1986), (シーエムシー).
- 16) 技術情報協会: “高分子材料の劣化・変色メカニズムとその安定化技術—ノウハウ集—”, p. 24 (2006), (技術情報協会).

Characterization of Volatile Products from Raw Lacquer Film During Ultraviolet Irradiation Using On-Line Micro Ultraviolet Pyrolysis-GC/MS

Yoshimi KAMIYA^{1,2}, Shihori TAKEDA³, Chuichi WATANABE³ and Tetsuo MIYAKOSHI²

¹ Design Groups, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586

² Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1, Higashi-Mita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 214-8571

³ Frontier Laboratories Ltd., 1-8-14, Saikon, Koriyama-shi, Fukushima 963-8862

(Received 16 October 2010, Accepted 4 February 2011)

Oriental lacquer has been used as a durable and beautiful coating material in Asian countries for more than 7,000 years. However, lacquer ware is susceptible to damage by light and therefore is usually stored in a dark, cool environment. This research focused on volatilized constituents from raw lacquer film by ultraviolet irradiation. This paper discussed research that examined volatile deterioration products generated when the lacquer film, which was not proved although the existence was pointed out until now, was irradiated with ultraviolet rays. We analyzed about the volatile deterioration product of the lacquer film using newly developed on-line ultraviolet/thermal degradation-gas chromatography/mass spectrometry. In particular, this research examined the ultraviolet exposure conditions to the raw lacquered film. As a result, it was suggested that the oxidative cleavage reaction was triggered because oxygen combines the volatilization ingredient following ultraviolet exposure with the portion which the double combination of the urushiol origin that remains on a lacquer film activated in connection with the allylic rearrangement by ultraviolet rays is the cause. Thus, the present work, we considered the reaction of the oxidative cleavage that starts in the case of ultraviolet ray degradation by analysis using newly developed equipment to the volatilization output from the lacquered film which was not started until now, and acquired the fixed view on an ultraviolet-ray-degradation mechanism.

Keywords : lacquer ; ultraviolet light ; deterioration ; volatile constituents ; UV/Py-GC/MS.