

報 文

赤外線吸収スペクトルによる漆塗膜の鑑別法

達家清明

ウルシオールを主成分とする精製漆 8 種，製品 3 種，荏油及びカシュー核液を原料としたと云われるカシュー塗料（合成漆塗料）6 種について赤外線吸収スペクトルを測定した。それぞれの試料について自然乾燥フィルムのスペクトルの経時変化，熱処理条件の違いによるスペクトルの差なども調べた。カシュー塗料の中には漆とよく似たスペクトルを示すものもあるが，詳細に比較すればその区別は出来る。これらについては補償スペクトルも測定した。特に著しい相違を示す吸収としては，漆の $1465 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ ， 1270 cm^{-1} ， 990 cm^{-1} 及びカシュー塗料の 1465 cm^{-1} ， 1440 cm^{-1} ， 975 cm^{-1} があげられる。

1. 緒 言

物品税課税品目表において，家具類および喫煙用具などのうち「うるし塗りのもの」は非課税物品となっているため，輸入に際してうるし塗か否かの鑑別を必

要とする。その手段として赤外線吸収スペクトルによる方法を検討した。特に漆と非常によく似た塗膜を作る合成漆塗料（カシュー樹脂塗料）が漆に代って近時大量に使用されるようになり，専門家であれば外観，臭気などからこれらの塗膜が漆か否か判定出来ると云

Table 1 Samples

No.	Sample	Source	Note
1	生 漆	齊 藤 漆 店	青森県三戸産
2	生 漆	輸 入 品	中共産
3	透ロイロ漆	齊 藤 漆 店	荏油を殆ど含まない
4	透ツヤ漆		荏油を含む
5	透ハク下漆		荏油を含む
6	黒ロイロ漆		荏油を殆ど含まない，鉄粉着色
7	黒ツヤ漆		荏油を含む，鉄粉着色
8	黒ハク下漆		荏油を含む，鉄粉着色
9	荏 油		漆に使用したものと同一品
10	カシュー No.48 ネオクリヤー	カシュー株式会社	カシューナット核液，ヘキサメチレンテトラミン，ホルムアルデヒドなどの縮合物。
11	カシュー No.51 クリヤー		
12	カシュー No.52 淡透		
13	カシュー No.53 透		
14	カシュー No.91 黒	齊藤株式会社	フェノール，乾性油，アルキッド樹脂変性などもする。 ⁴⁾
15	ポリサイト クリヤー		
16	ポリサイト 透		
17	乾 漆	輸 入 品	香港，塊状物
18	漆塗り 松紋煙草セット	輸 入 品	北朝鮮
19	漆塗り 盆	所 蔵 品	記名より約100年位以前のもの

大阪税関輸入部分析室

大阪市港区築港4丁目10番3号

われているが，素人にはむづかしい。赤外線吸収スペクトル法によって漆および合成漆の塗膜の乾燥過程の変化を2年余に亘って調べると共に，各種塗り製品についても測定を行い，本方法によってほぼ確実に漆塗

りか否かを鑑別することができ、日常分析に利用し得ることが明らかとなったので報告する。

2. 試料および装置

一般に漆とはウルシ科の各種植物から採れる天然樹脂の総称であるが、本報ではその成分がウルシオール^{1, 2)}である *Rhus vernicifera* DC. (日本, 朝鮮半島, 中国大陸の広範囲に分布) から採取された最も良質といわれている通称日本漆及びシナ漆について検討した。精製漆³⁾には各種のものがあるが、代表的なもの 6 種を用いた。カシュー塗料については、漆に近い被膜を形成する市販品 7 種を用いた。これらの試料を Table 1 に示す。赤外線吸収スペクトルの測定には日立赤外分光光度計 IR - S₂ 型を用いた。

3. 試料の調製および測定

精製漆については硝子板上に塗布、室内に 2 日放置後硝子板よりフィルムをはがして、ボール紙の枠に固定し測定した。荏油及びカシュー塗料は食塩板に塗布乾燥測定した。熱処理試料はすべて食塩板上に塗布し、直ちに乾燥器中で所定温度で一定時間処理、冷却後測定した。

塗り製品からの測定試料の採取には安全カミソリを用い、塗膜面にほぼ直角にあててこすり取るようにして削ることにより、約 3 mg 程度の粉末試料を取り、常法に従って臭化カリ錠剤法で測定した。

漆塗り製品の中には、下地に合成塗料 (例えば下地用カシュー塗料, この場合成分はカシュー No53 透とほぼ同じ) を用い、上塗りのみに漆を用いたものもあるので特に注意が必要である。また黒檀などに透漆をうすく塗ったものなどは木部と一緒に削り取らないようにすべきである。

4. 結果および考察

4・1 塗膜の赤外線吸収スペクトルの経時変化

4・1・1 漆塗料

各種のものについて検討したが、ここには代表的なものとして透ロイロ漆、黒ロイロ漆の常温硬化膜の 2 年間に亘る赤外線吸収スペクトルの経時変化を Fig. 1, Fig. 2 に示す。この両者を比較するとその様子が若干異なり、黒ロイロ漆の方が乾燥が遅い。これは透系のものと黒系のものとの間で共通に云えることであり、鉄粉着色がラッカーゼによる漆の硬化を妨げるものと考えられる。

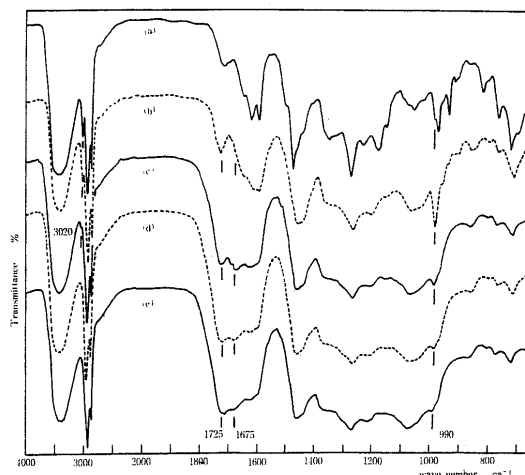


Fig.1 Infrared spectra of Japan lacquer films (透ロイロ漆), (curing in room temperature)
(a) lacquer (liquid film) (b) 3 days
(c) 3 months (d) 10 months (e) 25 months

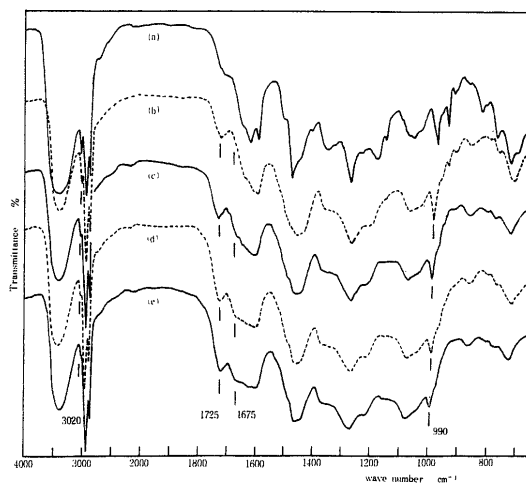


Fig.2 Infrared spectra of Japan lacquer films (黒ロイロ漆), (Curing in room temperature)
(a) lacquer (liquid film) (b) 3 days
(c) 3 months (d) 10 months (e) 25 months

硬化による赤外線吸収スペクトルの顕著な変化としては硬化の初期に 990 cm^{-1} に強い吸収が現われる(塗料では 980 cm^{-1} が強く 990 cm^{-1} はショルダーである)が、この吸収は時間の経過と共にその強度が減少する。この吸収はウルシオール(トリオレフィン側鎖のもの)の側鎖の3個の2重結合のうちの共役2重結合に基づくものと考えられている。⁵⁾ 更に時間の経過と共に C-H 伸縮振動に基くものと考えられる 3020 cm^{-1} の吸収強度が減少する。また 1725 cm^{-1} と 1675 cm^{-1} に強い吸収が現われてくる。このうち 1675 cm^{-1} の吸収はウルシオールの酸化による α -キノンの生成によるものと云われているが、 1725 cm^{-1} の吸収については明らかでない。⁵⁾ 黒口イロ漆では、 990 cm^{-1} 、 3020 cm^{-1} の強度の減少も、 1675 cm^{-1} と 1725 cm^{-1} の強度の増加も比較的いちじるしくなく、20ヶ月間の乾燥でも 3020 cm^{-1} の吸収は明らかにショルダーとして認められる。これらのスペクトルの変化は赤外線吸収スペクトルにより漆塗膜の鑑別を行う場合、常に考慮されなければならない。

4・1・2 カシュー塗料

透口イロ漆と黒口イロ漆に最も近い性質を有し、用途的にも漆の代り(合成漆とも称す)として使用されるものにカシューNo.53 透及び No.91 黒がある。No.91 黒は No.53 透を着色したものでその組成は透と同じである。赤外線吸収スペクトルの経時変化を Fig. 3 に示す。このスペクトルの変化は漆に類似している。即ち 975 cm^{-1}

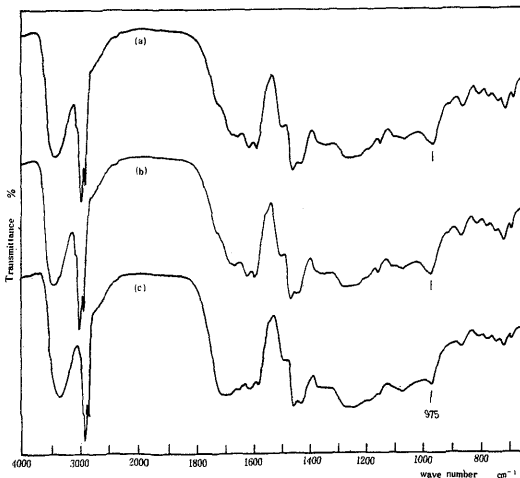


Fig.3 Infrared spectra of cashew lacquer films (curing in room temperature)(カシューNo.53 透)
(a) 1 week (b) 3 months (c) 15 months

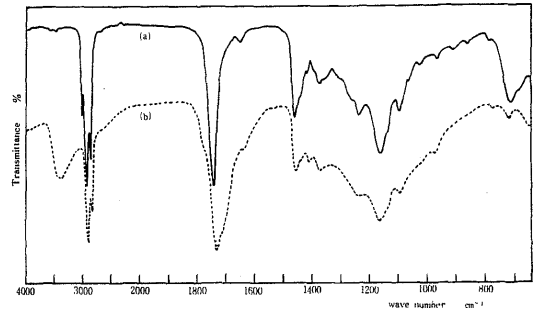


Fig.4 Infrared spectra of perilla oil
(a) Oil (liquid film)
(b) dried film (on NaCl plate, 25 months)

(漆の場合 990 cm^{-1}) と 3020 cm^{-1} はその強度を減じ、 1700 cm^{-1} 近傍ではその強度が増す。これらの変化が何に由来するかは明確でないが漆に類似した構造変化と思われる。

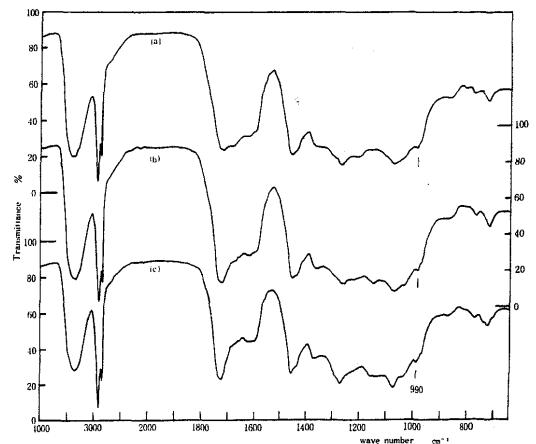


Fig.5 Infrared spectra of Japan lacquer films (curing in room temperature, 25 months)
(a) 透口イロ漆 (b) 透ハク下漆 (c) 透ツヤ漆

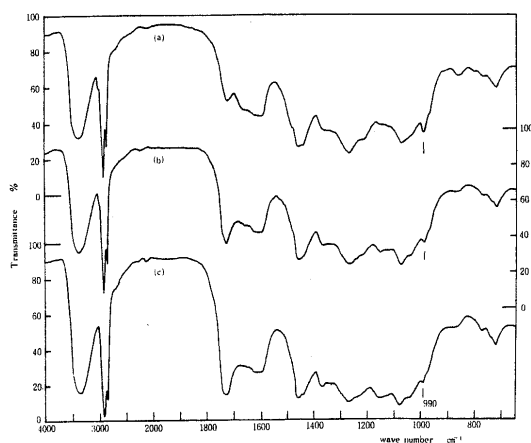


Fig.6 Infrared spectra of Japan lacquer films
(curing in room temperature, 25 months)
(a) 黒口口漆 (b) 黒ハク下漆 (c) 黒ツヤ漆

4・1・3 荏油

荏油が本報告に用いたハク下漆及びツヤ漆に添加されているので、その関連において調べたが、ペイント用の乾性油の乾燥過程と変りない。⁵⁾ 赤外線吸収スペクトルを Fig.4 に示す。

4・2 乾燥漆塗膜の赤外線吸収スペクトル

4・2・1 自然乾燥フィルム

各種の精製漆のスペクトルを Fig. 5, Fig.6 及び Table 2 に示す。生漆 2 種と透口口漆とは全く同一のスペクトルを示し、ウルシオールを主成分とする漆の乾燥フィルムの典型的なスペクトルと考えられる。黒口口漆については先に述べたように、乾燥速度が遅く、その吸収の相対的な強度関係は可成り異なるが、主要な吸収の位置は一致する。透ハク下、透ツヤ、黒ハク下及び黒ツヤの各漆では、荏油乾燥フィルムで強い吸収を示す 1725 cm^{-1} と 1160 cm^{-1} の吸収が重なってきて、その附近でスペクトルの形が若干変ってくる。乾性油が更に多量に添加された場合やテレピン油^(注)が添加された場合に赤外線吸収スペクトルのみでは判定

(注) 物品税質疑応答集(国税庁, 昭 42)では、生漆をテレピン油にとかし、これに顔料を混ぜたものを塗布した家具も、漆塗りの家具に含まれている。

Table 2 Infrared spectra of Japan lacquer films

samples	生漆(三河) 生漆(仲井) 透口口漆	透ハク下漆	透ツヤ漆	黒口口漆	黒ハク下漆	黒ツヤ漆
room temperature curing, month	25	25	25	25	25	25
wave number cm^{-1}	3400	3400	3400	3400	3400	3400
				3020(sh)	3020(sh)	
	2940	2940	2940	2940	2940	2940
	2870	2870	2870	2870	2870	2870
	1725	1725	1725	1720	1725	1725
	1675	1675(sh)		1675(sh)		
	1625	1625	1625	1630	1630	1630
	1600(sh)	1600(sh)	1600(sh)	1600	1600	1600
	1465	1465	1465	1465	1465	1465
	1440(sh)	1440(sh)	1440(sh)	1440(sh)	1440(sh)	1440(sh)
	1370(sh)	1370	1370	1370(sh)	1370	1370
	1270	1270	1270	1270	1270	1270
	1210			1210(sh)		
		1160	1160		1160	1160
	1075	1075	1075	1075	1075	1075
		1040(sh)	1040(sh)		1040(sh)	1040(sh)
	990	990	990	990	990	990
	975(sh)	975(sh)	975(sh)	975(sh)	975(sh)	975(sh)
	870	870	870	870	870	870
	810			810		
	775	775	775	775	775	775
		740	740		740(sh)	740(sh)
	720	720	720	720	720	720

sh : shoulder

がむづかしくなることも考えられる。しかしながら塗膜が漆を主体とするものであるか否かの鑑別では、先づ第 1 に純粋な漆フィルムにみられる吸収がすべてあるかどうか、それがどの程度の乾燥過程にあるものかを考慮すべきであり、余分な吸収があればそれが添加物によるものかどうか、全体的なスペクトルの形から全く別のものであるかないかなどの点に注意すべきである。

4・2・2 高温乾燥フィルム

漆の高温乾燥では、ラッカーゼの作用によらずにウルシオール自身が酸素をとって硬化するものと考えられている。熱処理フィルムの赤外線吸収スペクトルを Fig.7 および Table 3 に示す。透口口漆の 125 , 30 分間の熱処理でのスペクトルは、自然乾燥 25 ヶ月のものと可成り類似している。また 170 , 4 時間の処理では更に硬化が進み、100 年程度経過した漆塗膜のスペクトル Fig. 8 と類似するようになる。このことはラッカーゼ硬化と熱硬化との関連において興味がある。

4・2・3 漆製品

臭化カリ錠剤法によって測定した製品のスペクトル

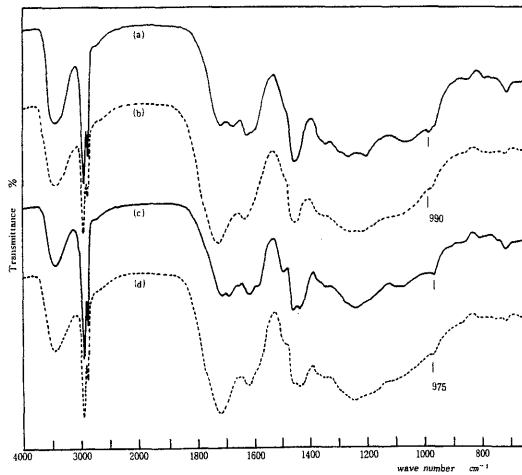


Fig.7 Infrared spectra of Japan lacquer and

cashew lacquer films by heat curing

- (a) 透ロイロ漆 125 30min
 (b) 透ロイロ漆 170 240min
 (c) カシューNo.53 透 125 30min
 (d) カシューNo.53 透 170 240min

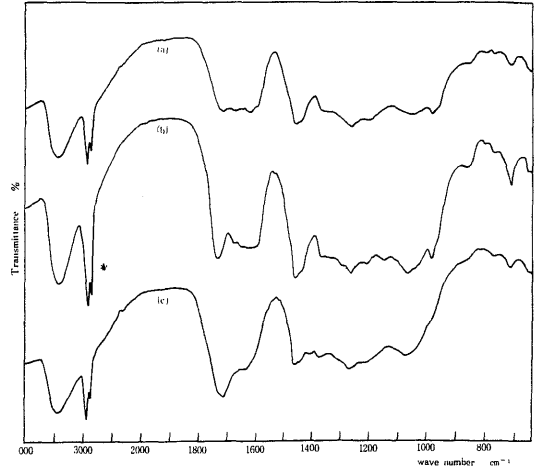


Fig.8 Infrared spectra of Japan lacquer

product (KBr wafer)

- (a) 乾漆 (b) 松紋煙草セット (c) 盆

Table 4 Infrared spectra of Japan lacquer products

Table 3 Infrared spectra of Japan lacquer films by heat curing

sample	透ロイロ漆	
curing	125℃ 30min	170℃ 240min
3400	3400	
2940	2940	
2870	2870	
1720	1720	
1680		
1625	1625	
1600 (sh)		
1490 (sh)	1490 (sh)	
1460	1460	
1350	1360	
1300 (sh)	1270	
1270	1220	
1210		
1075	1080 (sh)	
990	990 (sh)	
975 (sh)		
910 (sh)		
860	860 (sh)	
800	810	
775	770	
720	720	

sh : shoulder

Samples	乾漆	松紋煙草セット	盆
3400	3400	3400	3400
		3020 (sh)	
2940	2940	2940	2940
2870	2870	2870	2870
1715	1715	1735	
1675	1670 (sh)	1670 (sh)	1670 (sh)
1625	1625	1630 (sh)	
1600 (sh)			
1465	1465	1465	1465
1440 (sh)	1440 (sh)	1440 (sh)	1440 (sh)
1370 (sh)	1370	1410	
	1300 (sh)	1375	
1270	1270	1270	1270
1210	1210	1210 (sh)	
	1160		
1060	1070	1075	
990	990	990 (sh)	
975 (sh)	975 (sh)	975 (sh)	
870	870	870 (sh)	
810	810		
775	775	775	
720	720	720	

sh : shoulder

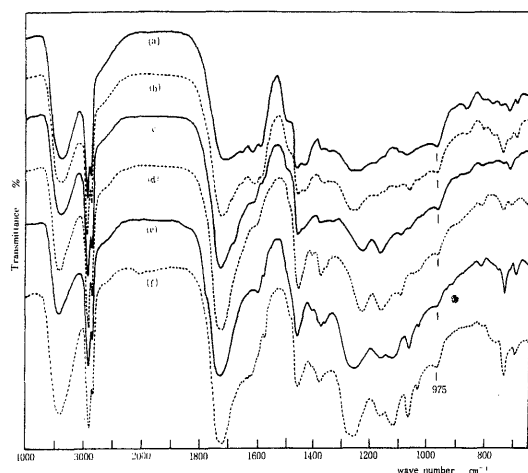


Fig.9 Infrared spectra of cashew resin lacquer films(Curing in room temperature , 20 months)

- (a) カシューNo.53 透 (b) ポリサイト透
(c) カシューNo.52 透 (d) ポリサイトクリヤー
(e) カシューNo.48 ネオクリヤー
(f) カシューNo.51 ネオクリヤー

を Fig. 8 , Table 4 に示す。松紋煙草セットは黒色で、非常に厚い塗りのもので、そのスペクトルは黒ハク下漆とよく似ている。乾漆は塊状で生薬として香港から輸入されたもので、漆のみの乾燥物である。盆はその記名より約 100 年以上経過したもので、透ロイ口漆の硬化の進んだもののスペクトルとみなされる。

4・3 乾燥カシュー塗料の赤外線吸収スペクトル

カシュー塗料 8 種の自然乾燥フィルムのスペクトルを Fig. 9 に 熱処理乾燥のスペクトルを Fig. 7 に示す。カシューNo.53 透とポリサイト透とは互によく似たスペクトルを示し、組成的にもほぼ同じようなものと思われる。この両者が透ロイ口漆に最も近いスペクトルを示すので鑑別上注意したい。カシューNo.52 透とポリサイトクリヤーとがまた互によく似たスペクトルを示し、同じような合成法によるものと思われるが、漆との相違は明らかでその区別は容易である。

カシューNo.53 透の高温乾燥フィルム、特に 170℃、4 時間処理のものは、同様に処理した透ロイ口漆と可成り区別がむづかしい。

Table 5 Infrared spectra of cashew resin lacquer films

samples	カシューNo.53 透			ポリサイト透
	room temperature 20 months	125℃ 30min	170℃ 240 min	room temperature 16 months
curing	3400	3400	3400	3400
		3020 (sh)		
	1710	1710	1715	1725
		1685		
	1655	1655		1660 (sh)
	1620	1620	1620	1620
	1590	1590	1590 (sh)	1590
	1495	1495	1495	1495
	1465	1465	1465 (sh)	1465
	1440	1440	1440	1440
	1380	1380 (sh)	1380 (sh)	1380
	1350	1350	1350	
	1270			1255
	1240 (sh)	1245	1245	1285
	1190 (sh)			1190 (sh)
	1160 (sh)			1160 (sh)
	1110 (sh)	1110		1110
	1075	1070		1070
	975 (sh)	975	975	975
	915 (sh)	915 (sh)		
	870	870 (sh)	870 (sh)	870
	815	815	815	815
	780			775
	755	755 (sh)	755 (sh)	750
	720	720	720	720
	695			700

sh : shoulder

4・4 漆塗膜とカシュー塗膜の赤外線吸収スペクトルの相違点

カシュー塗料のうちでも最も透ロイ口漆に似たスペクトルを示すのはカシューNo.53 透である。この両者の自然乾燥フィルム及び 170℃、4 時間熱処理フィルムについて、補償スペクトルを測定した。補償側に漆試料を、試料側にカシュー試料を入れて測定した補償スペクトルを Fig.10 に示す。このスペクトルから、何れの乾燥方法においても、ほぼ同様な可成りの差異のあることが明らかとなった。熱処理フィルムではその厚さは殆ど同じであるが、自然乾燥フィルムでは漆の方が若干厚い。この両者のスペクトルの相違は Table 6 のとおりであり、○印のものは特に明瞭に区別できる吸収である。

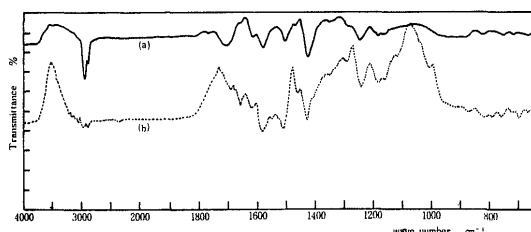


Fig.10 Compensation infrared spectra between Japan lacquer film and cashew lacquer film .

- (a) reference side : Suki roiro urushi
(Curing at 170 , 240 min)
sample side : Cashew No.53 Suki
(Curing at 170 , 240 min)
- (b) reference side : Suki roiro urushi
(25 mounths in room temperature)
sample side : Cashew No.53 Suki
(20 mounths in room temperature)

Table 6 Difference of infrared spectra between cashew resin lacquer(No.53 Suki) and Japan lacquer(Suki roiro)

wave number, cm^{-1}	note
2940	Relative absorption intensity is strong in cashew resin lacquer.
2870	
1656	
1620	
1590	cashew resin lacquer
○ 1500 (sh)	cashew resin lacquer
○ 1465	split in cashew resin lacquer
○ 1440	
	Relative integrated absorption intensity is strong in cashew resin lacquer.
○ 1270	Japan lacquer
1240	cashew resin lacquer
1180	cashew resin lacquer
1160	cashew resin lacquer
1070	Relative absorption intensity is strong in Japan lacquer.
○ 990	Japan lacquer
○ 975	cashew resin lacquer
755	cashew resin lacquer
700	cashew resin lacquer

○ clearly distinguishable
sh : shoulder

5. 結 論

以上の検討結果から、ウルシオールを主成分とした漆塗膜の鑑別は、その赤外線吸収スペクトルを測定することによりほぼ確実にを行うことが出来ると思われる。その場合同時に測定した純粋な漆フィルムと比較することが望ましい。赤外線吸収スペクトルで同定が困難なものは熱分解ガスクロマトグラフィーが有力な手段と考えられるので検討中である。更にラッコール（インドシナ漆、台東漆）、チチオール（ビルマ漆）およびモレアール（カンボジア漆）等を主成分とする漆についても、サンプルが入手出来れば検討したいと考えている。

尚本研究のため種々御教示をいただいた松井悦造博士、貴重なサンプルを提供された斉藤漆店、カシュー株式会社及び斉藤株式会社に厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) S . V . Sunthanker , C . D . Dawson , J . Am . Chem . Soc . , **76** , 5070 (1954) .
- 2) 佐藤誠 , 庄子栄 , 日化 , **89** , 814(1968) .
- 3) 日本工業規格「精製漆」, JIS K 5951-1956
- 4) 例えば, 特許第 187662 号 (公告 昭 26 - 661) , 清水谷一郎「合成漆の製造法」
- 5) 桑田勉, 熊野谿従, 化学関係協会連合秋季研究発表大会講演要旨集 (昭 32) ; 桑田勉, 熊野谿従, 川西勇, 苧坂勉, 金吾吉, 小田上圭介, 日本化学会第 13 回年会講演集, 347 (昭 35) .
- 6) 松井悦造, 「漆化学」日刊工業新聞社(1963) .
- 7) 伊藤清三, 「うるし, 漆樹と漆液」農林週報社 (1949) .

Identification of Japan Lacquers by Infrared Spectroscopy

Kiyoaki TATSUKA

Osaka Customs Laboratory
4 - 10 - 3 Chikko , Mi-nato-ku , Osaka City

Infrared absorption spectra of such films as Japan lacquer, of which principal ingredient is urushiol , cashew resin lacquer and dried perilla oil, were obtained. Difference of curing method brought some changes on spectra of those films.

Films of Japan lacquer and some sort of cashew

resin lacquer gave resemble spectra, but from the measurement with the compensation method two films were clearly distinguishable from each other. Bands in the region $1465 - 1440 \text{ cm}^{-1}$, at 1270 and 990 cm^{-1} were found to be characteristic of Japan lacquer film, while bands at $1465, 1440$ and

975 cm^{-1} so of cashew resin lacquer film. From these results, the infrared spectroscopic method might be useful for the identification of Japan Lacquer .

— Received Sep.29 , 1969 —