

ノート

熱分解ガスクロマトグラフィーによる漆塗膜の鑑別

門 坂 忠 雄, 森 野 博 之*

1 緒 言

漆は古くから東洋で使われている塗料で、漆樹より採取される汁液を目的物に塗布すれば、空气中で酸化、乾燥し不溶、不融性の塗膜を作る優秀な天然塗料である。

物品税課税物品表の家具類及び喫煙用具のうち「漆塗りのもの」は非課税物品と規定されているので、輸入されるこれらの製品について、物品税の課税、非課税の別を判定するため塗膜中の漆を確認分析することが必要である。塗膜中の漆の確認分析に関しては赤外吸収スペクトル法について達家¹⁾が報告している。

漆の塗布法や添加剤の種類等は各産地でかなり異なる²⁾。漆塗りの下地として砥粉、石膏等を用いることが多く、また漆の乾燥を促進するため石膏を加えることもある。補助剤又は増量剤として乾性油、エステルガム等を含む調製漆がある。また塗工々程の短縮、簡略化のため漆の下地にカシュー塗料、エポキシ塗料を用いることがあり、漆塗膜の上にニトロセルロース、ポリエステル塗料を保護膜としてコーティングしたものも見られる。このような雑多な添加物及び他の塗膜成分の含量の多い漆塗膜に対しては、赤外吸収スペクトルによる漆の確認は困難であるので、それに代る方法として本研究を行った。本研究では各国産生漆、調製漆、カシュー塗料、ポリエステル塗料等の塗膜の熱分解ガスクロマトグラフィー（以下 PGC と記す）を測定し、漆塗膜鑑別のためのデータを得ると共に、他成分が共存した塗膜の鑑別に PGC がどの程度有効かを検討した。

漆を大きく分類すると採取植物の違いから次の四種に分けられる³⁾。ウルシオールを主成分とする日本漆、中国漆、ラッコールを主成分とするベトナム漆、台湾漆、モレアールを主成分とするカンボジア漆及びチ

チオールを主成分とするビルマ漆の四種である。本報ではこのうち一般によく使用され、入手し易い前三種について実験を行った。

2 実 験

2・1 試 料

漆液試料は Table 1 のものを用いた。調製漆の名称は JIS K5950⁴⁾に準じた。漆との鑑別が問題になる塗料及び添加物として用いた物品を Table 2 に示す。その他若干の輸入家具塗膜を用いた。

Table 1 漆 試 料

種 類	原料漆液の産地	備 考
生 漆	日本(青森・茨城県)	同一の植物種の漆樹より採取される。 ベトナム産と同種 乾燥速度が小
	中国	
	台湾	
	カンボジア	
透ロイロ	中国	鉄化合物で着色 補助剤等を含む — 鉄化合物で着色 —
黒ロイロ	中国	
透ツヤ	中国、ベトナム	
黒ツヤ	日本又は中国	
透ハク下	—	—

2・2 塗膜の作成

生漆、各種調製漆及び生漆に Table 2 の添加物を重量比で一定量加えた液をガラス板上に塗布し、多湿雰囲気中に 3 日間以上放置し乾燥させ塗膜を作成した。カンボジア漆と多量の乾性油との混合物など乾燥性の悪い一部の塗膜はその後 105℃に加熱し、乾燥させた。エステルガムは酢酸エチル溶液にして漆液に加えた。カシュー塗料、ポリエステル塗料等はガラス板に塗布、室内に放置し乾燥塗膜を作成した。塗膜試料は主に塗

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 2 試料

品 品	産地又は製造者	備 考
ポリサイトクリヤー ポリサイトゴールドクリヤー ポリサイトデラックス朱 ポリサイトネオゴールドクリヤー	斎藤株式会社	カシュー系塗料
不飽和ポリエステル樹脂 短油性アルキッド樹脂		FRP用 大豆油変性
ボイル油	日本	亜麻仁油より製造、漆補助剤用の乾性油
エステルガム	日本	“ベンセルA”ロジン のペンタエリトリットエ ステル
砥 粉	日本	漆下地用のもの
二水石膏		試薬一級
したん木片	タイ	大阪税関より入手
かりん 々		－々－
紅 木 々	インド	－々－
しまこくたん木片		－々－

布後4～6カ月経過のものを使用した。

2・3 装置及び測定

PGCは、日本分析工業社製高周波誘導加熱装置JHP-2⁵⁾を島津製作所製ガスクロマトグラフGC-5Aに接続した装置を使用した。測定条件を下記に示す。

検出器：水素炎検出器

カラム：PEG 20M, 3%, 4m 3mmφ ガラス
カラム

(担体 Celite 545 60～80 mesh)

キャリアーガス：He, 60ml/min.

カラム槽温度：60～240℃, 7℃/min. 昇温

注入口温度：260℃

熱分解：650℃, 7sec. 常用

試料塗膜を刃物でかき取り熱分解に供した。

3 結果及び考察

3・1 最適分解温度の決定

漆塗膜のパイログラムは非常に多くの分解生成物ピークよりなり、複雑なパターンを示す。分解温度を変

えてPGCを測定した。分解に用いた試料はマイクロ天秤で秤量し、一定量の試料に対して分解生成物のピーク強度を調べた。これは本研究を実際に輸入品等の漆製品の塗膜鑑定に用いる場合、試料採取量をできるだけ少なくして製品のキズを小さく止め、かつ良好な鑑別ができるようにするためである。Fig. 1及びFig. 2に台湾生漆及び中国生漆の分解温度によるパイログラムの変化の様子を示す。分解温度が500℃より低いと分解が不完全である。良いクロマトグラムを得るには試料が多量に必要となるので、分解温度は高い方が望ましい。500℃以上の分解温度ではパイログラムに大きい変化はないが、分解温度が高くなるに従い、次第に特徴的な長保持時間成分のピークが弱くなってくる。こと及び他の合成樹脂との鑑別の場合も考え、その最適分解温度に近い温度で分解することが望ましいこと⁵⁾から今後の実験ではすべて650℃の分解温度を用いた。

3・2 各国産生漆塗膜

Fig. 3は各国産の生漆のパイログラムである。日本産及び中国産漆は原植物が同じであるので類似する。中国産漆のパイログラムの保持時間19～24分のピーク群は調製等場合によって強くなり、日本産のものとほとんど同じになることがあるが、その原因は現在検討中である。

Fig. 3のパイログラムは各種類の特徴を示しており、そのパターンから漆の種類を鑑別することができる。鑑別には特に保持時間10分以後のピーク群が有効である。乾燥期間の異なる塗膜について測定したが、乾燥期間によるパイログラムの変化は小さく、この点は赤外吸収スペクトルと異なる。

3・3 調製漆の塗膜

中国産生漆及びベトナム産生漆より調製された市販の調製漆の塗膜のパイログラムをそれぞれFig. 4及びFig. 5に示す。これらの調製漆のパイログラムは原料生漆のパターンとよく類似しており、原料漆の種類を十分鑑別できる。

3・4 多量の乾性油又はエステルガムを含む塗膜

多量に乾性油やエステルガムを含有すると漆塗膜の性質は悪くなる。特にエステルガムのものでは脆い塗

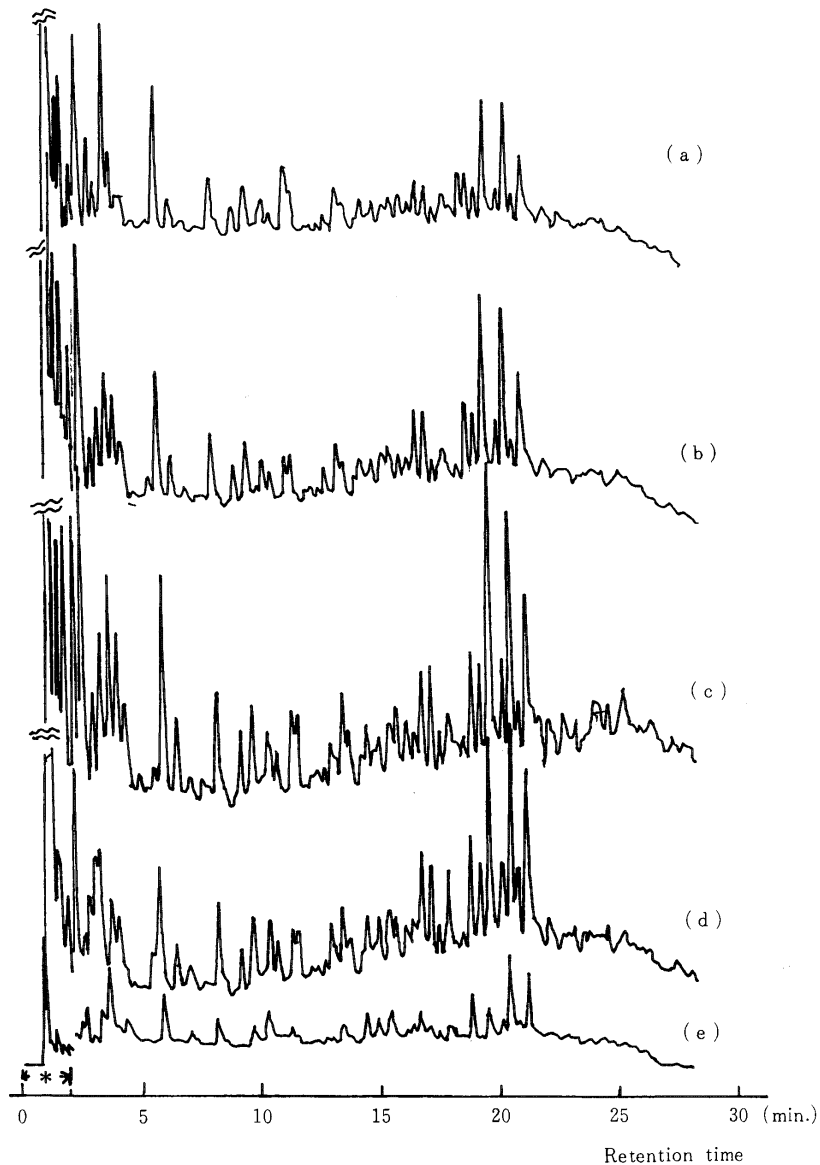


Fig. 1 Pyrograms of raw Formosan Japan lacquer films at various pyrolytic temperatures

(a) 920°C, sample 0.18mg (b) 690°C, 0.24mg (c) 650°C, 0.31mg (d) 590°C, 0.36mg (e) 470°C, 0.28m

* Sensitivity (R.T 0~2 min.) is 1/2 of the other.

膜となる。これらの塗膜のパイログラムを Fig. 6~9 に示す。乾性油を加えたものでは保持時間 2.2 分のピーク

ーク等乾性油乾燥物特有のピークが見られるが、各々の生漆のパイログラムと比較すると漆特有のピーク群

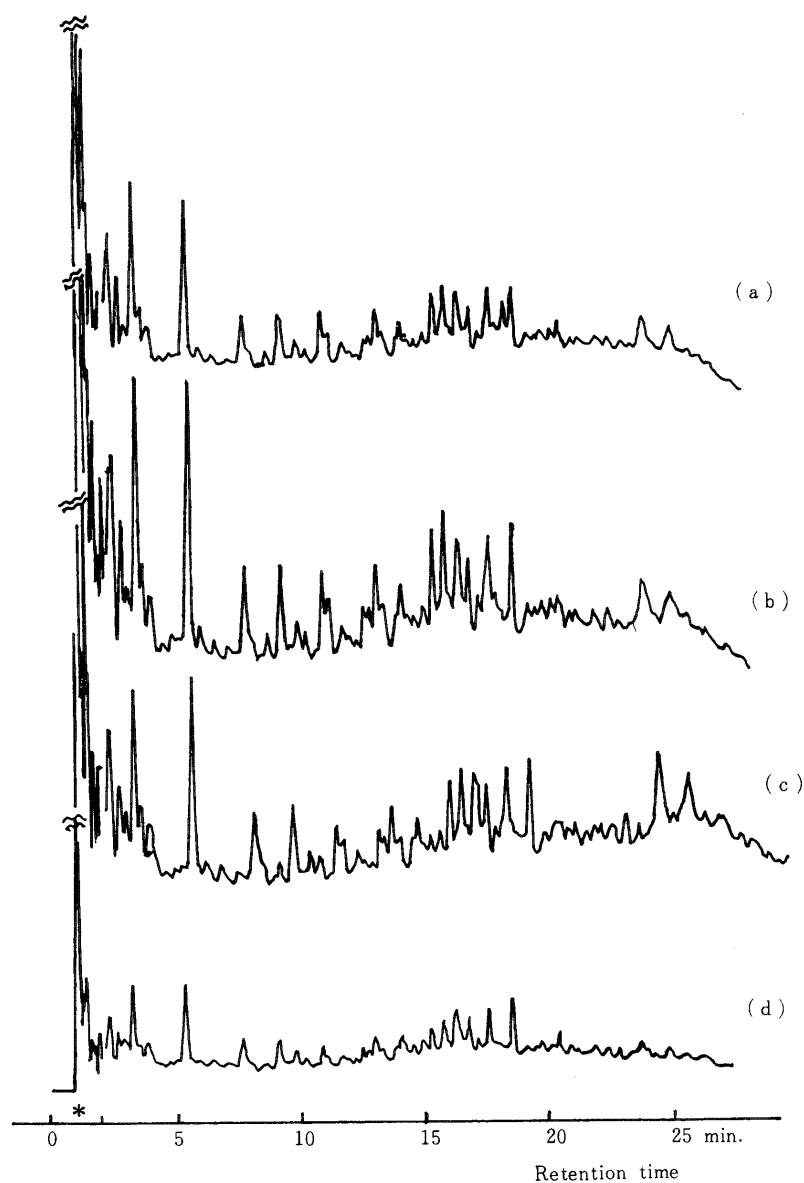


Fig. 2 Pyrograms of Chinese Japan lacquer films at various pyrolytic temperatures

(a) 920°C, sample 0.34mg (b) 740°C, 0.50mg (c) 650°C, 0.42mg (d) 590°C, 0.31mg

* Sensitivity (R.T 0~2 min.) is 1/2 of the other.

が見られ、乾性油 70%含有漆でも十分漆を含むと判定できる。しかし多量のエステルガムを混入したものは、

カンボジア産を除いて、他のものは、漆の検出は困難である。

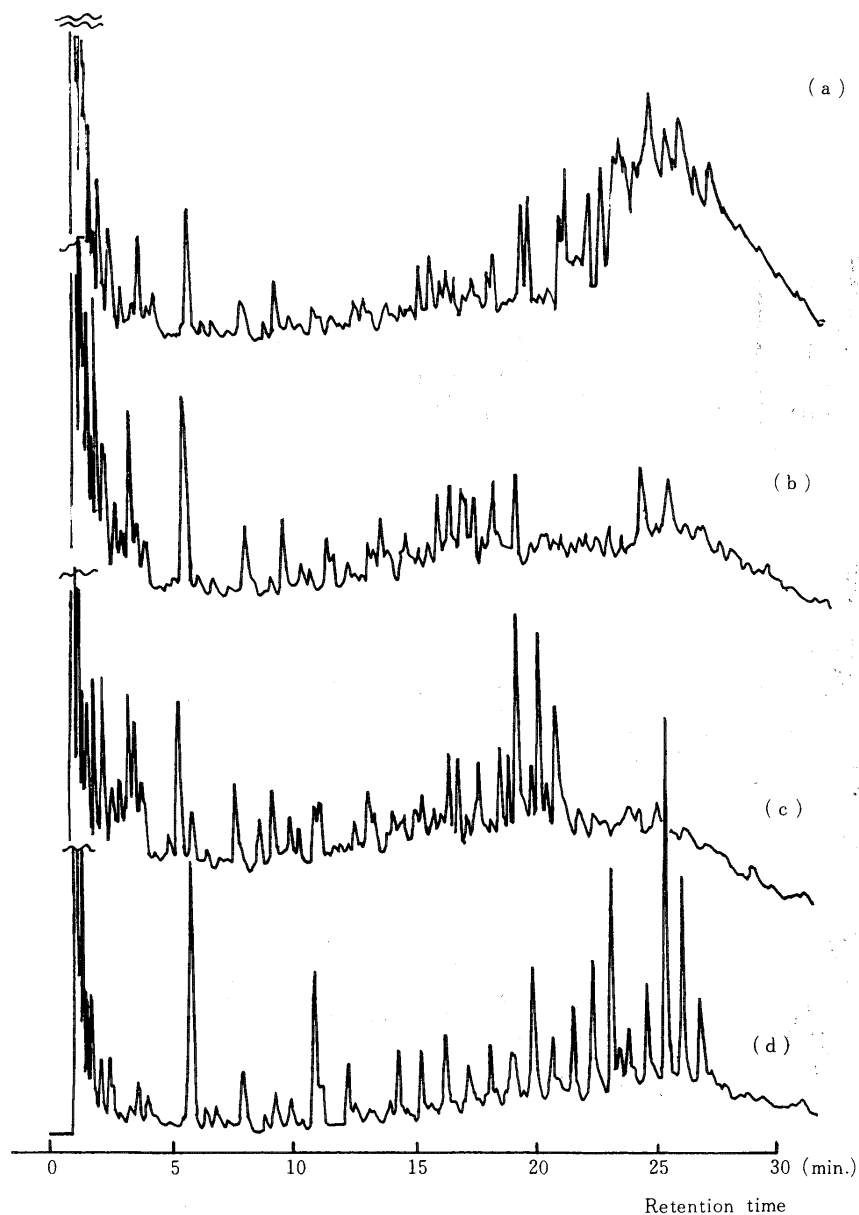


Fig. 3 Pyrograms of various raw Japan lacquer films

(a) Japanese (b) Chinese (c) Formosan (d) Cambodian

3・5 無機物質を含んだ漆塗膜

砥粉又は石膏を多量に含んだ漆塗膜のパイログラムを Fig.10 に示す。これらの塗膜では無機物質が 70%に

達しても、パイログラムのパターンは生漆のものとはほとんど差異はなく、赤外吸収スペクトル法に比べて容易に漆の種類を知ることができる。

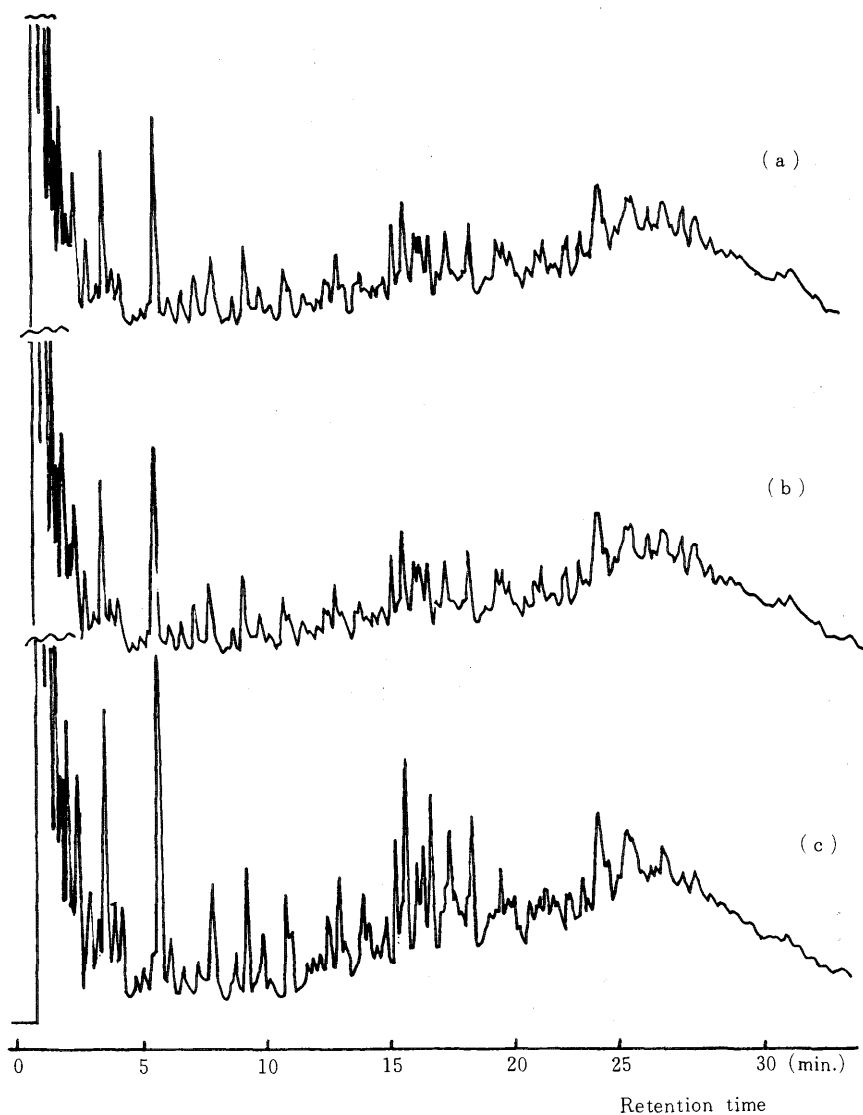


Fig. 4 Pyrograms of films of prepared Chinese Japan lacquer

(a) 透ツヤ漆 (b) 透ロイロ漆 (c) 黒ロイロ漆

3・6 他の塗料や木質部のパイログラム

下塗りや上塗りに他の塗料を使用している場合、サンプリングのやり方で異なるが、多かれ少なかれそれ

らの塗料が漆に混入してくる。それらの塗料が溶剤に可溶のものであれば、溶剤で分離することができるが、そうでない場合混合状態で分析せざるを得ない。また

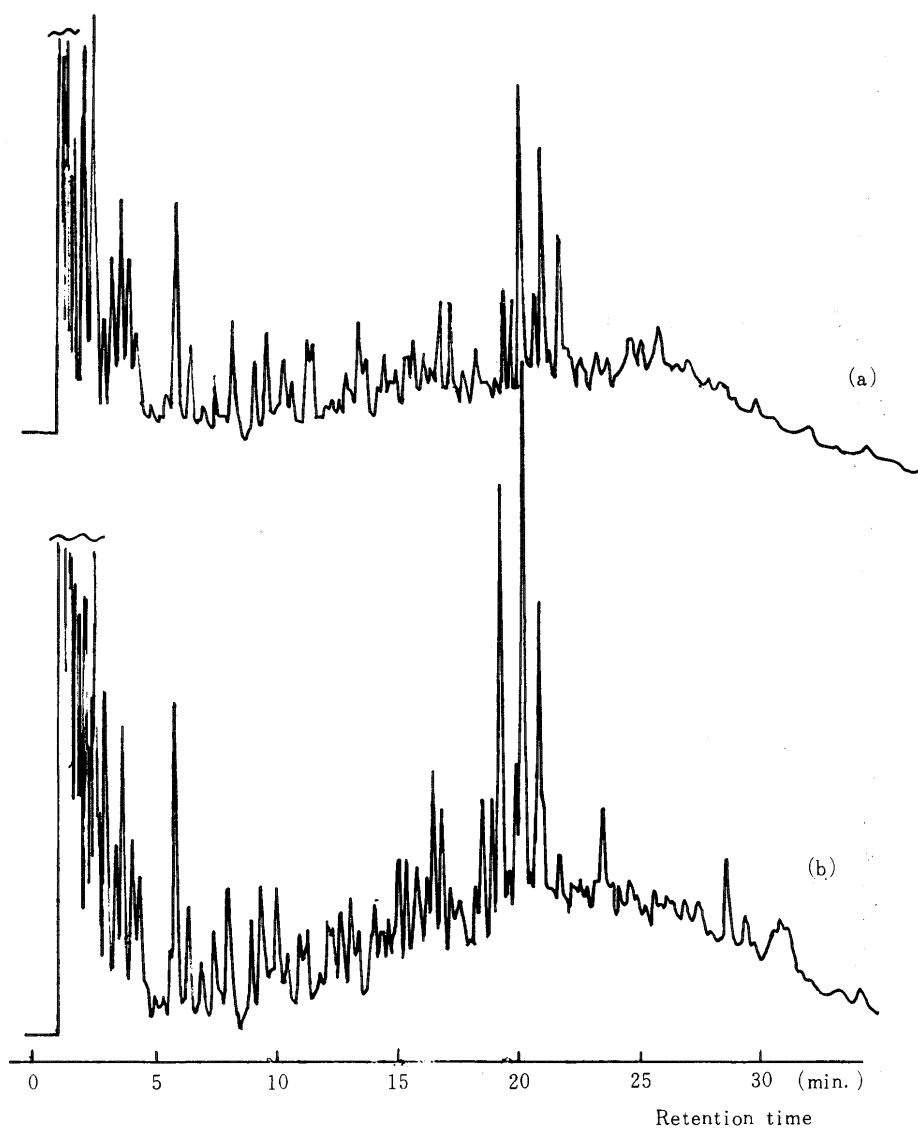


Fig. 5 Pyrograms of films of prepared Formosan Japan lacquer

(a) Formosan raw (台湾産生漆) (b) Prepared Vietnamese (透ツヤ漆)

添加物のある場合、漆塗膜とカシュー塗膜の鑑別は赤外吸収法では困難となることが多いが、PGCでは簡単に鑑別できる。Fig.11 及び 12 にカシュー塗膜及びポリエステル塗膜のパイログラムを示す。Fig.13 に輸入

塗物家具によく用いられている木材のパイログラムを示す。

3・7 輸入家具塗膜

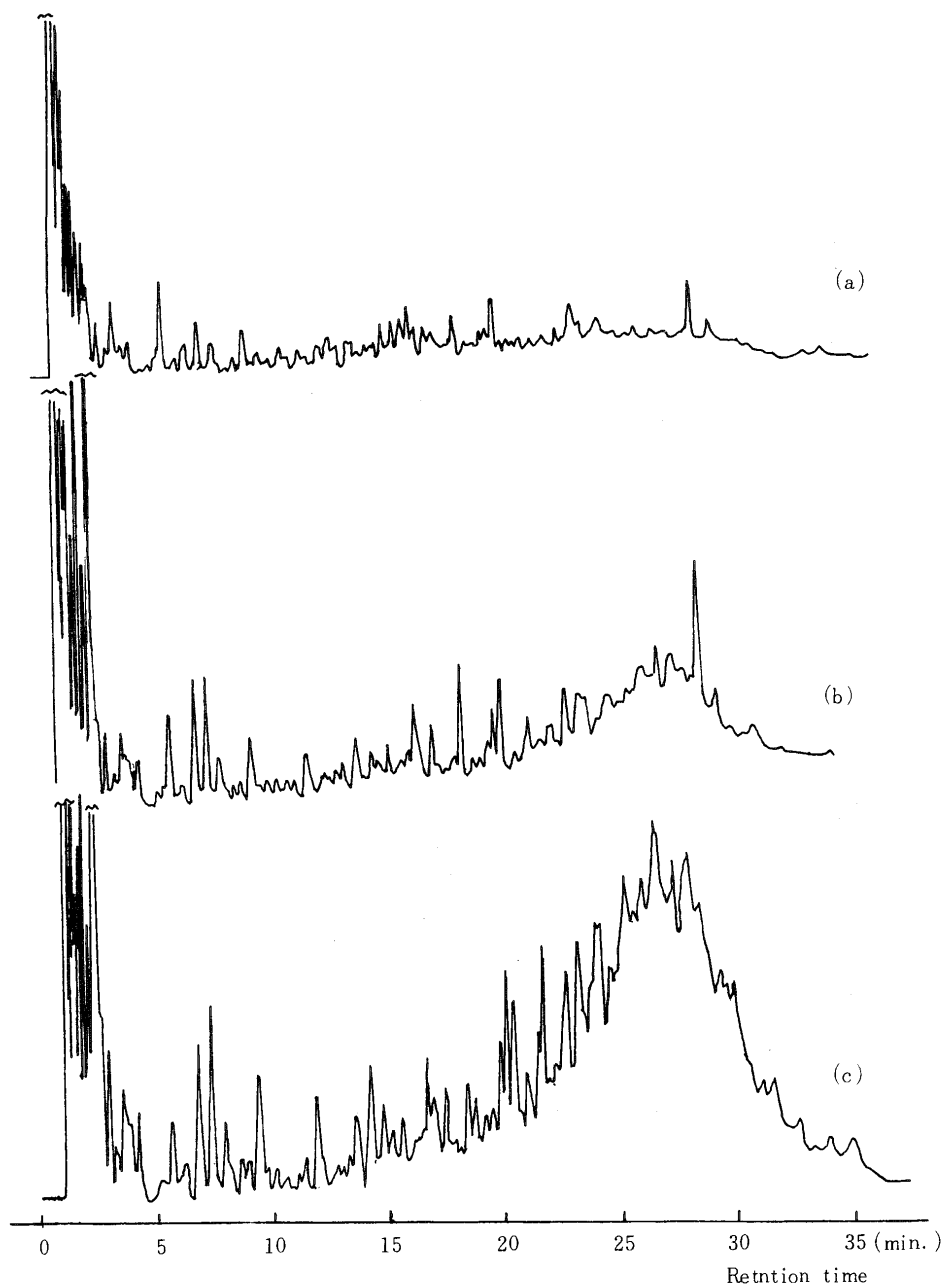


Fig. 6 Pyrograms of Chinese Japan lacquer films containing drying oil

(a) Japan lacquer : drying oil (7 : 3)

(b) " (3 : 7)

(c) Drying oil only

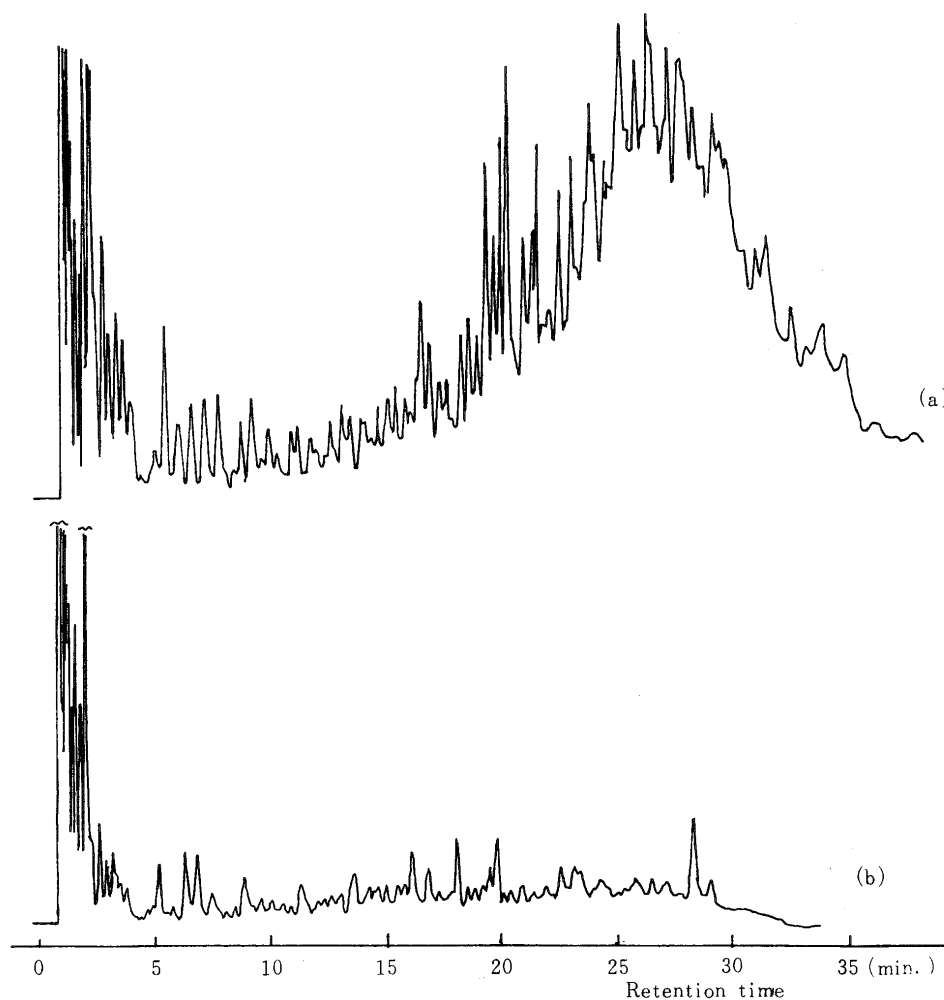


Fig. 7 Pyrograms of Formosan Japan lacquer films containing drying oil

(a) Japan lacquer : drying oil 7 : 3

(b) " 3 : 7

若干の輸入家具の塗膜について PGC を測定したところ、生漆とほとんど同じか、よく類似しているパターンのパイログラムが得られている。サンプリングがまずくベースの木材が混入した試料は、赤外吸収スペ

クトル法では不明瞭であったが、PGC では漆の種類を鑑別できた。しかし他の樹脂塗膜が多量に混入すると判定が困難となるので、サンプリングの際注意深く漆塗膜をかき取ることが望ましい。

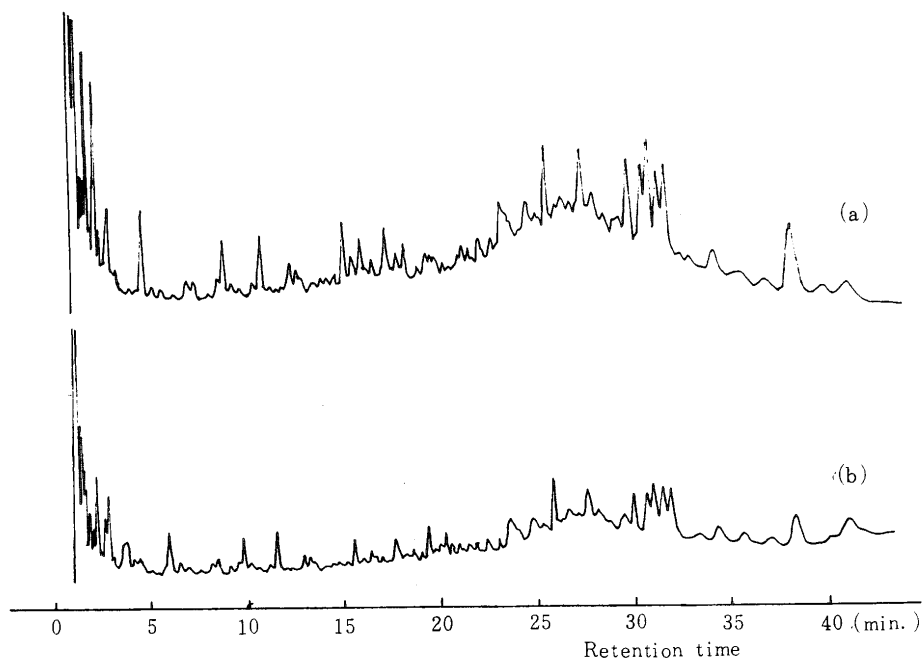


Fig. 8 Pyrograms of Japan lacquer films containing ester gum (1 : 1)

(a) Chenese Japan lacquer

(b) Formosan 〃

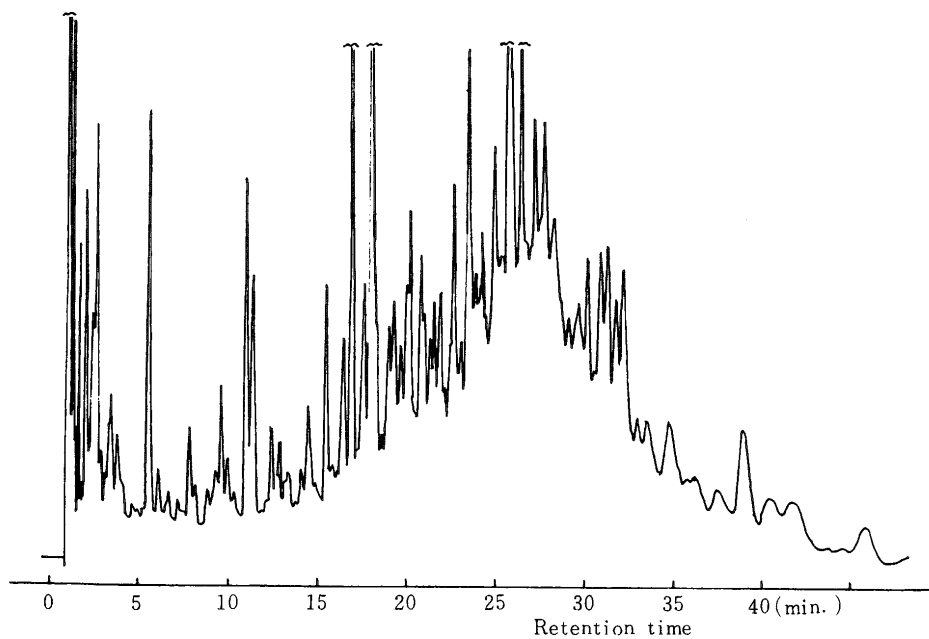


Fig. 9 Pyrogram of Canbosian Japan lacquer film containing ester gum (1 : 1)

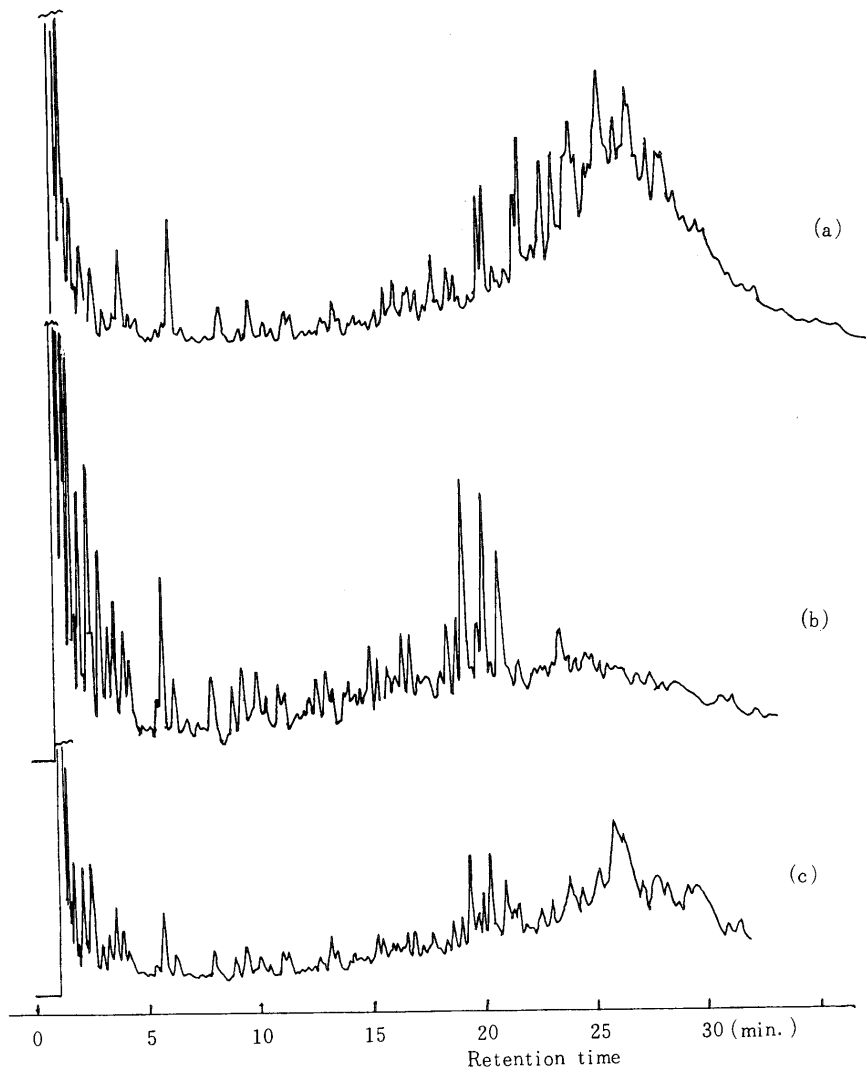


Fig.10 Pyrograms of Japan lacquer films containing inorganic additives

- (a) Chenese Japan lacquer : polishing powder (3 : 7)
- (b) Formosan Japan lacquer : plaster (7 : 3)
- (c) " : polishing powder (3 : 7)

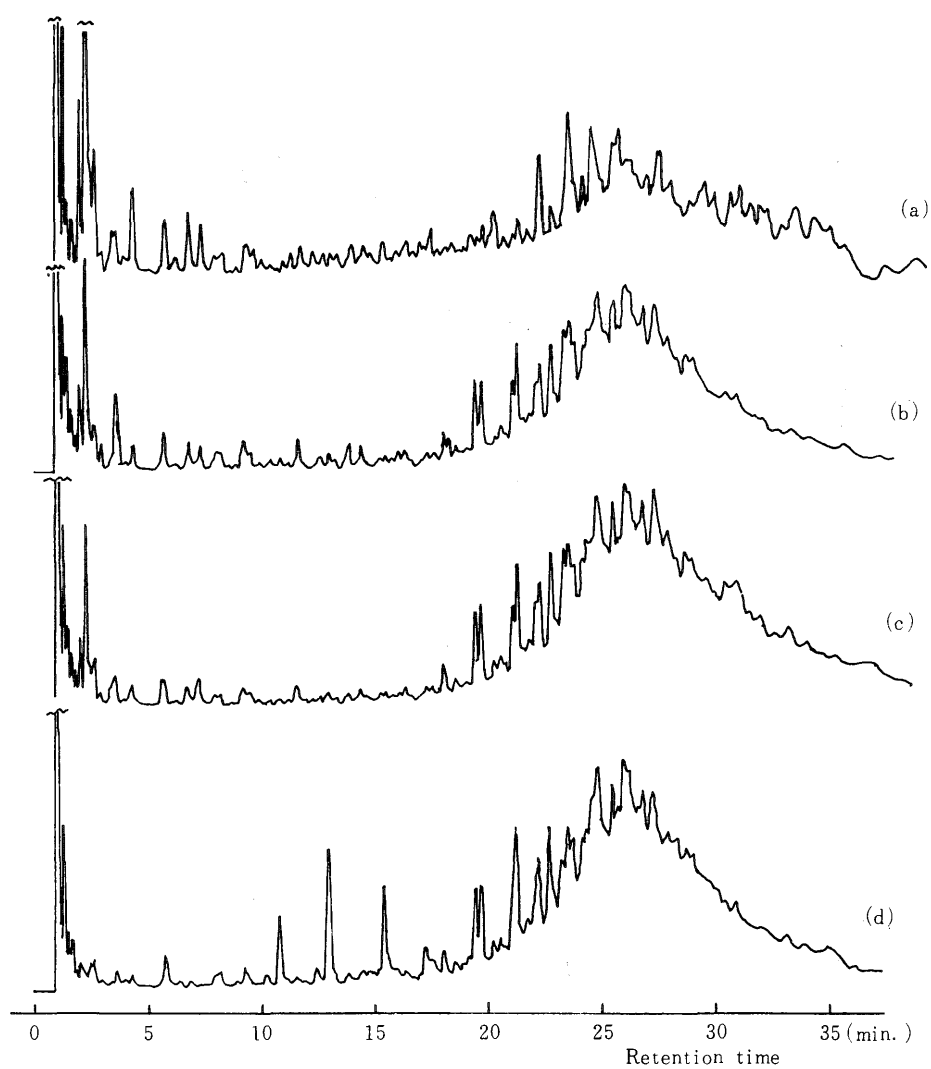


Fig.11 Pyrograms of cashew lacquer films

- (a) Polycite Neo Gold Clear
- (b) Polycite Deluxe Vermilion
- (c) Polycite Gold Clear
- (d) Polycite Clear

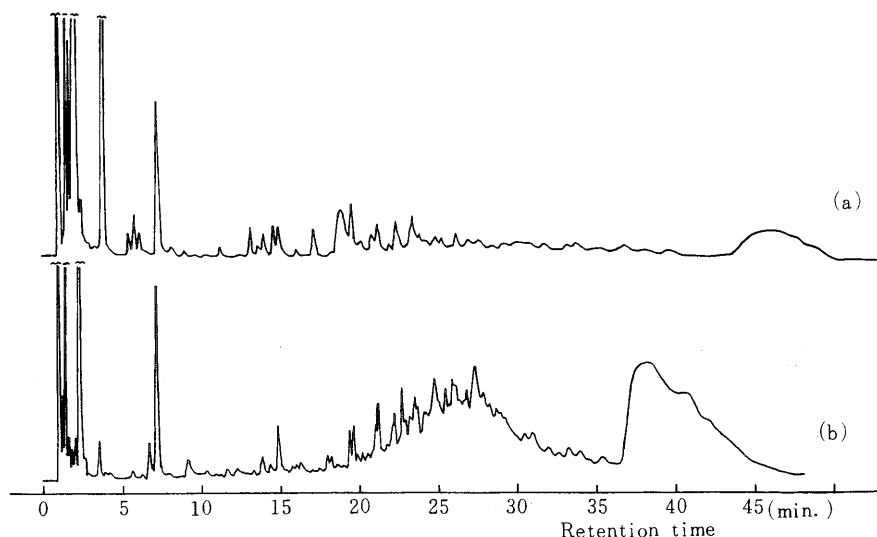


Fig.12 Pyrograms of polyester films

(a) Unsaturated polyester resin

(b) Short oil alkyd resin modified with soy bean oil

4 結 語

添加物や他の塗膜等を含有する漆塗膜の鑑別には、PGC が非常に有効な手段であることが明らかとなった。

今後本報で実験しなかった添加物や他の塗料の塗膜の PGC のデータを集積したいと考えている。

本研究を行うに当たり、試料集めに協力して頂いた藤井漆工芸社の大内八郎氏及び大阪税関の達家清明統括分析官に感謝します。

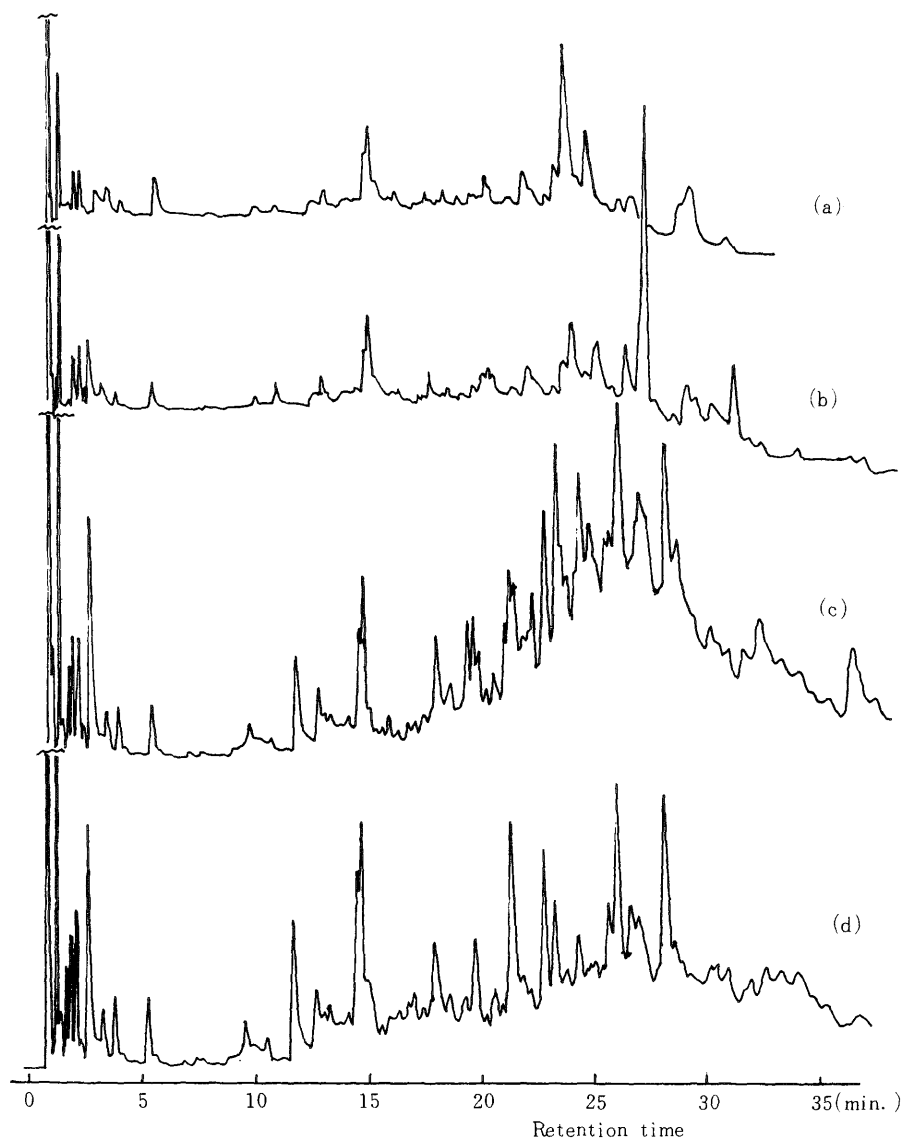


Fig.13 Pyrograms of woods

- (a) Rose wood
- (b) Red sandal wood
- (c) Ebony wood with white streaks
- (d) Kwarin, yellow part

文 献

- 1) 達家清明：本誌, **No.9, 1** (1969).
- 2) 沢口悟一：“日本漆工の研究”, p.65, 美術出版社 (1976).
- 3) 化学大事典編集委員会：“化学大事典”, 1 卷, p.807, 共立出版 (1960) .
- 4) JIS K 5950, “精製漆”
- 5) 藤田桂一, 水城勝美：本誌 **No.15**, 57 (1975).
- 6) 武内次夫, 柘植新：“高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー”, p.39 等, 化学同人 (1977).

Identification of Japan Lacquer Films by Pyrolysis Gas Chromatography

Tadao KADOSAKA and Hiroyuki MORINO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Pyrolysis gas chromatography of three kinds of raw Japan lacquer films (JLF), and their prepared lacquer films containing various additives, e.g. drying oil, ester gum rosin and inorganic compounds used for undercoatings (plaster and polishing powder) were investigated.

As pyrogram patterns of three kinds of raw JLF were characteristic respectively, it was possible to identify a kind of JLF by observing their pyrogram patterns. This method could be also applied to the identification of Japan lacquer in the prepared JLF containing additives. Even if drying oil or inorganic compounds as additives were added considerably to Japan lacquers, pyrogram patterns of JLF containing them were similar to that of raw JLF. Thus Japan lacquer in their prepared JLF was identified by comparison of their pyrograms. However, Japan lacquer in JLF containing a large quantity of the other additives were not able to identify easily.

It became clear that pyrolysis gas chromatography was very useful method for identification of JLF.

— Received Sept. 2, 1978 —