

漆の分析に関する研究 (第3報)

示差熱分析の応用

見 城 敏 子

1. はじめに

古代塗膜が漆か否かを判定することは大変むずかしい問題である。考えられる種々の環境で現在の漆膜を使って、劣化させても、果して古代の塗膜と同様な劣化条件になるか、といわれると、証明するものは何もない。

但し、漆はその硬化時間、硬化環境によって、赤外特性吸収にかなりの変化が見られる。特に酸素不足の環境においては $1,600\sim 1,700\text{ cm}^{-1}$ の付近の吸収があまり増大せず、すなわち酸素付加重合が進まない。

古墳内の環境は一般に酸素が不足しており^{1,2)}、かかる環境中で永年放置されていた出土塗膜は永年空気中に放置されていた漆塗膜とは異なり、酸化重合が進んでいないので、赤外吸収の特性曲線から漆の同定および硬化環境の推定がある程度可能である³⁾。

一方高分子化合物は示差熱分析で、その特有のパターンを示すことおよび、これを利用して物質の同定が可能であることが知られている。そこで今回は漆の同定に示差熱分析を応用し、漆の経時による相違ならびに産地別の差違などにつき検討を行った。

2. 実験方法

塗膜をできるだけ微粉碎したものを試料とし、約50 mgを採取し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準として昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で示差熱分析(DTA)を行い、同時に加熱減量を測定し、これから微分加熱減量(DTG)曲

表—1 漆液の分析データ (JIS-K-5950による)

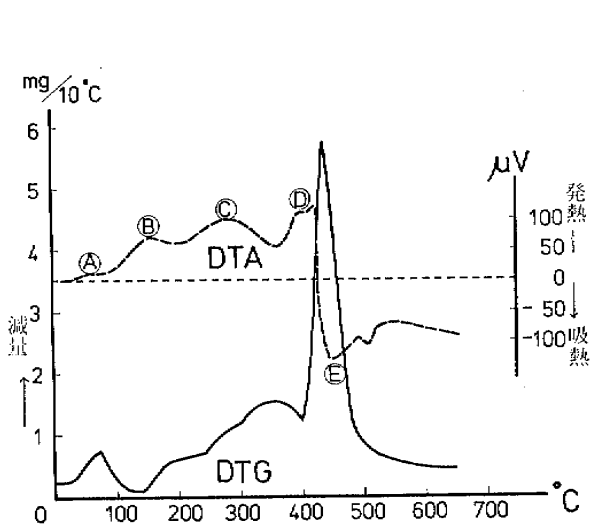
産 地	水分含有量	カテコールの含有量	ゴ ム 質	チ ッ ソ ン 含有量
日 本 産	25.2%	65.3%	5.3%	3.7%
タ イ 産	30.6%	58.3%	1.5%	3.4%
合 わ ん 産	29.8%	43.2%	16.7%	2.1%
ビ ル マ 産	27.5%	48.1%	3.2%	2.6%

線を求めた。使用した熱分析装置は真空理工 K. K. 製である。

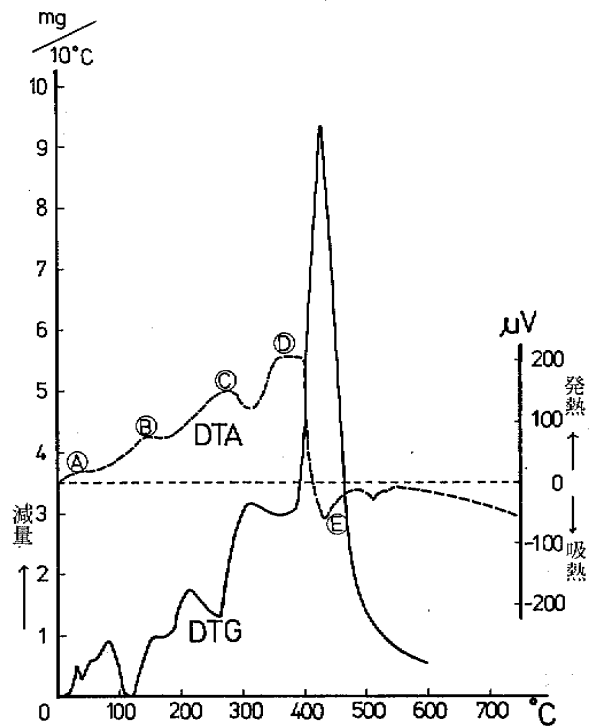
使用した試料は表—1の通りである。

3. 結果および考察

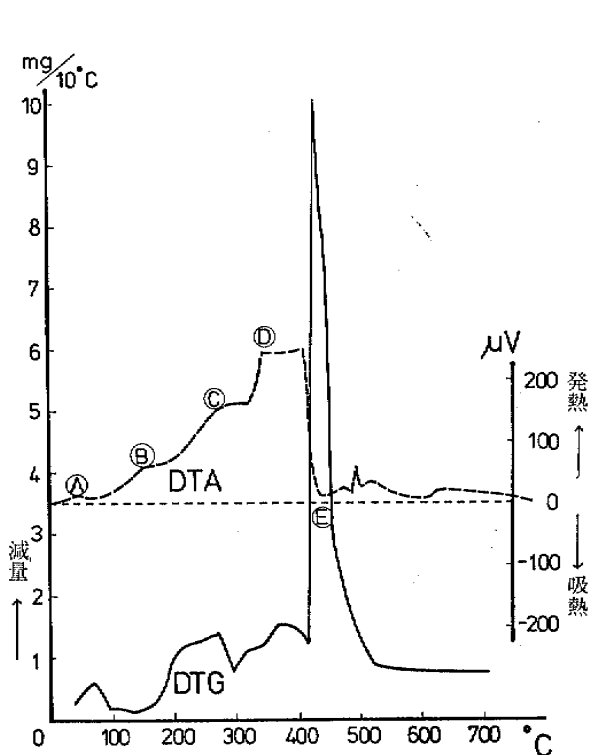
塗膜作成後3カ月後、3年2カ月後、11年2カ月後および紫外線照射した日本産漆の熱分析の結果を図—1, 2, 3, 4に示す。DTA (図—1, 2, 3, 4) は 60°C 付近④、 150°C 付近③、 280°C 付近②、 400°C 付近①の4つの発熱ピークと 450°C 付近⑤の1つの吸熱ピークがある。これに対応してDTGでは 75°C 、 200°C 、 350°C に小さい減量ピーク、 430°C に大きな減量ピークがある。DTAの④③②発熱ピークは経時により次第に不鮮明になり①の発熱ピークは低温側に幅広くなり、①のピークの高さは増加し、⑤の吸熱ピークは浅くなり、ピーク位置が次第に上がり、11年2カ月後は発熱側にある(図—3)。これに応じて、 430°C のDTGのピークは次第に低温側に寄りピークの高さが高くなる(図—3)。紫外線照射(図—4)と(図—3)を比



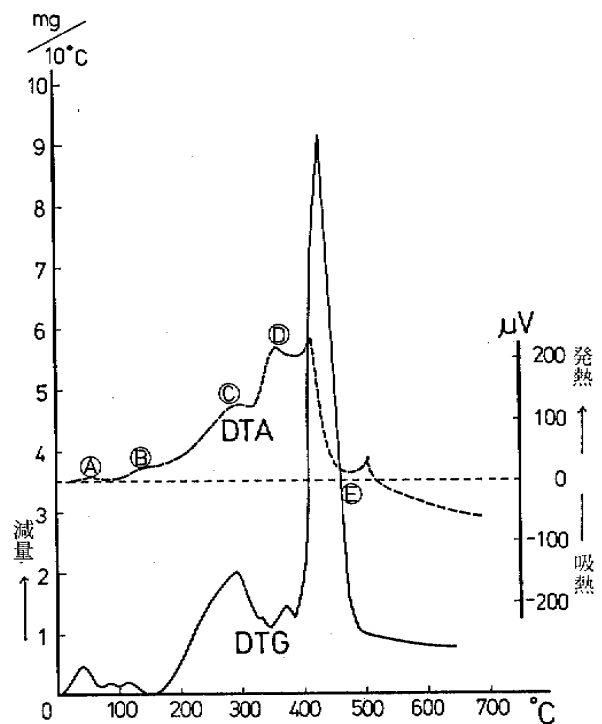
図一 日本産漆塗膜作成3ヵ月後の熱分析



図二 日本産漆塗膜作成3年2ヵ月後の熱分析



図三 日本産漆塗膜作成11年2ヵ月後の熱分析



図四 日本産漆塗膜作成11年2ヵ月中、1年間紫外線照射した塗膜の熱分析

較する限りでは紫外線照射の影響はあまり顕著に見られない。

台湾産の場合、3ヵ月後(図一五)、3年2ヵ月後(図一六)は日本産(図一)と似ており、**㊦**ピークの低温側への広がり、ピークの高さの増加、**㊧**ピークの浅化とピーク位置の上昇、440°Cの減量ピーク(図一五)の低温側への移動およびピーク位置の上昇(図一六)が見られる。

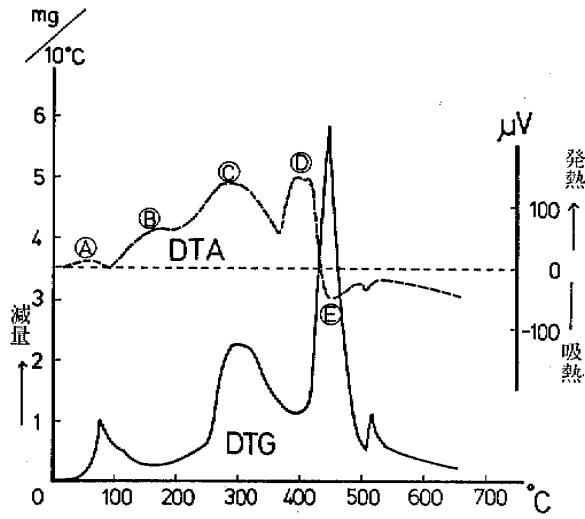


図-5 台湾産漆塗膜作成3ヵ月後の熱分析

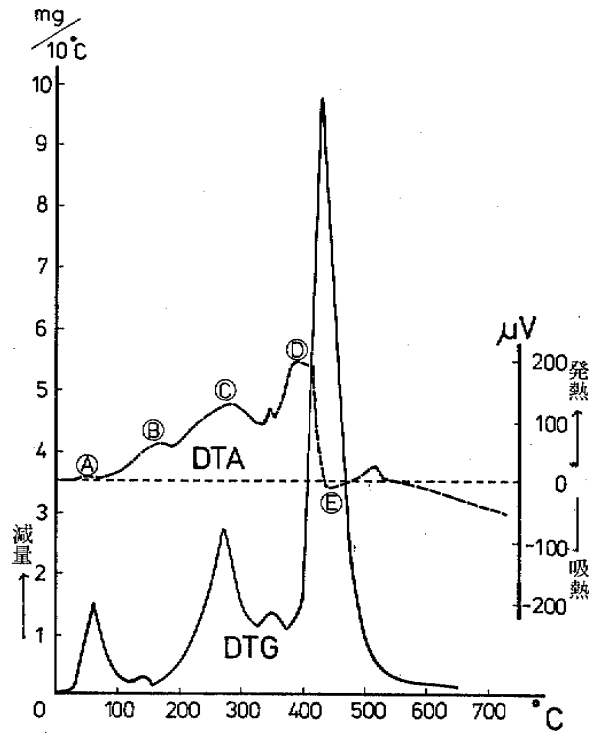


図-6 台湾産漆塗膜作成3年2ヵ月後の熱分析

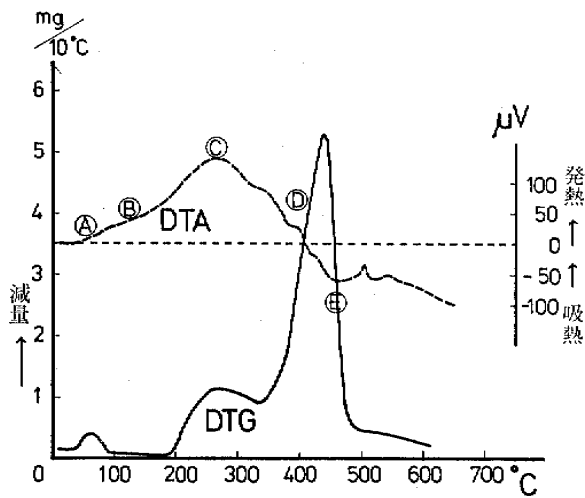


図-7 ビルマ産漆塗膜作成3ヵ月後の熱分析

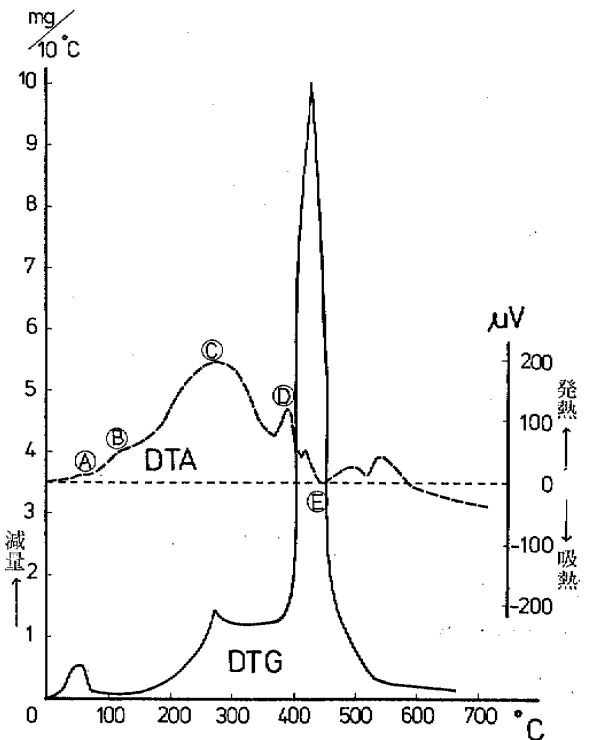


図-8 ビルマ産漆塗膜作成3年2ヵ月後の分析

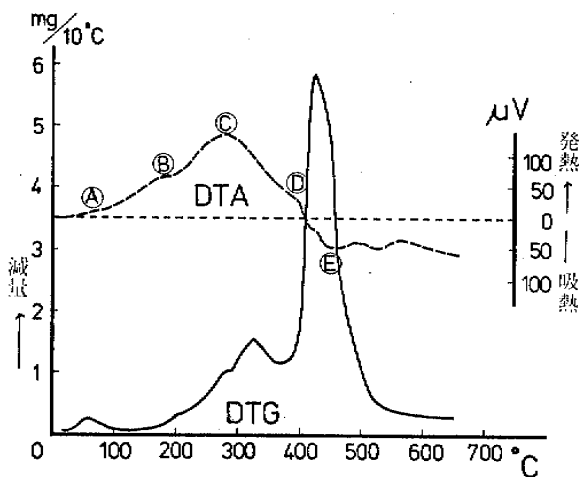
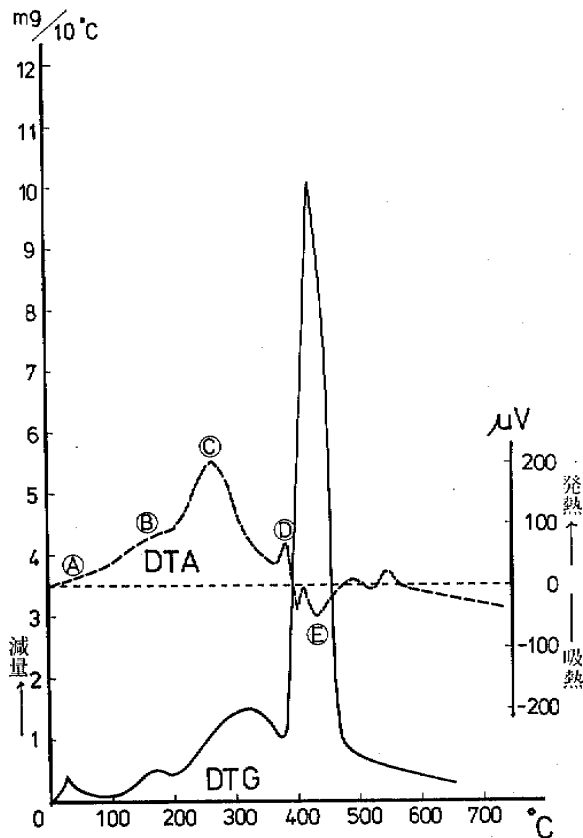


図-9 タイ産漆塗膜作成3ヵ月後の熱分析



図—10 タイ産漆塗膜作成3年2カ月後の熱分析

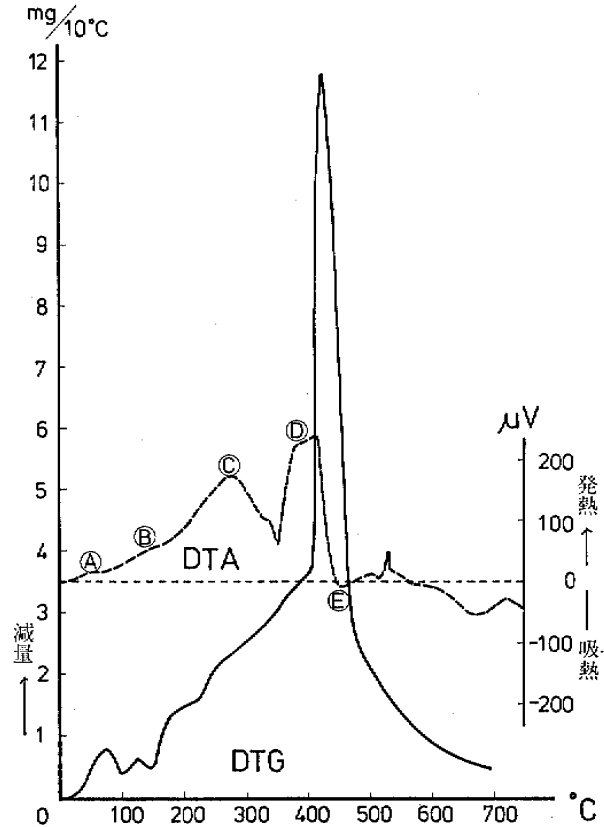
ビルマ産の場合、3カ月後（図—7）ではDTAの①、②、④発熱ピークが殆んどなく③ピークのみが大きく見られ、⑤の吸熱ピークは存在する。DTGは430°Cに大きな減量ピークがある。3年2カ月後（図—8）では③、④のピークの高さが増加し、⑤の吸熱ピークの位置も上昇する。

タイ産の場合、3カ月（図—9）ではビルマ産（図—7）と似ており、主成分が同じチチオールであることと符合している。3年2カ月後（図—10）では④がやや明瞭になり、425°CのDTG減量ピーク位置が高くなった以外、図—9とあまり変わらない。

日本産と台湾産は④の発熱ピークが大きく幅広いのが特徴であるのに対し、ビルマ、タイ産では極めて小さく不鮮明である。12年1カ月経過したカシュー漆塗膜（図—11）は①②③④の発熱ピークと⑤の吸熱ピークが日本産および台湾産とよく似ているが、DTAの350°Cに鋭い谷部とDTGの300~400°Cの様子も異なるので、これが1つの判定基準になると思われるがもう少し多くのデータを検討した上でないと断言できない。

4. お わ り に

今回の示差熱分析は空気中で行なったので、漆の種々の二重結合部位への酸素付加が起こるはずであるが、A, B, C, Dの発熱ピークは酸化反応を意味する。（酸化の発熱が水分蒸発による吸熱を凌駕している）と考えられる。ピークBに対応して、DTGがほとんど変化しないことから、ここでは酸素付加が起こるだけで分解が起こらないことを示す。ピークCに対応してDTG 250~350°CでDTGの減量ピークが見られ、この酸化では明瞭に塗膜の分解が起こっていることがわかる。ピークDの酸化後、分解による吸熱ピークEが起こる迄の間に塗膜重量



図—11 カシュー漆塗膜作成12年1カ月後の熱分析

の大きな減少 (DTG) が見られ, ここで酸化 (燃焼) とこれに続く大きな分解が起っていることを示す。

いずれにしても漆の DTA には ④ (60°C 付近), ③ (150°C 付近), ② (280°C 付近), ① (400°C 付近) の 4 つの発熱ピークと ⑤ (450°C 付近) の 1 つの吸熱ピークが漆の特徴である。DTA の経時変化の特徴は ④ ③ ② 発熱ピークが次第に不鮮明になり, ① の発熱ピークが低温側に幅広くなり, そのピークの高さが増加し, ⑤ の吸熱ピークが浅くなり, ピーク位置が次第に上がる事である。

ビルマ産とタイ産は DTA の ④, ③, ① 発熱ピークがほとんどなく ② ピークのみが大きくみられる点で, 日本産とビルマ, タイ産を区別することができることがわかった。

文 献

- 1) 見城敏子:「空気の化学調査(1)」勝田市史 別編 虎塚壁画古墳 p. 170~172 (1978)
- 2) 門倉武夫:「 " " " " " " p. 172~175 (")
- 3) 見城敏子:「漆の分析に関する研究 (第2報 赤外吸収分析)」古文化財之科学 No. 23, p. 32~39 (1978)

Studies on Analysis of Japanese Lacquer (part 3.)

Application of Differential Thermal Analysis (DTA)

Toshiko KENJO

It is generally a very difficult problem to identify ancient coated films as Japanese lacquer. However, utilizing that Japanese lacquer films have a characteristic Infrared absorption spectra when they hardened and that it exhibit a characteristic change spectra depending upon the condition of the environment surrounding the Japanese lacquer during its hardening enabled to identify Japanese lacquer to some extent, as reported in the previous paper.

In this paper, the author has tried to apply DTA as an auxiliary means for the identification of Japanese lacquer and has found that it can be utilized to know the change in aging Japanese lacquer and to different a Japanese lacquer samples for the place where the sap of them is originally obtained.