

〈一般研究課題〉 硬化反応を取り入れた日本の伝統材料の良さを
計測化学の目で解明する
助成研究者 中部大学 石田 康行



硬化反応を取り入れた日本の伝統材料の良さを 計測化学の目で解明する

石田 康行
(中部大学)

Structural Analysis of Cured Traditional Materials for the Sake of Evaluation of Their Excellent Physical Properties

Yasuyuki Ishida
(Chubu University)

Abstract :

Thermochemolysis-gas chromatography (thermochemolysis-GC) in the presence of organic alkali was applied to structural analysis of Japanese cured traditional materials in order to elucidate their excellent physical properties. As a material sample, Japanese traditional carpet “yuton”, consisting mainly of Japan paper and perilla oil, was used. At first, yuton samples after 10 and 50 years of manufacture by craftsmen were subjected to thermochemolysis-GC in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) at 400°C. The resulting chromatograms of the both yuton samples commonly showed characteristic peaks of dimethyl esters of dicarboxylic acids, such as azelaic acids. These dicarboxylic acid components were revealed to be originated from the network structures based on the thermochemolysis-GC measurements of yuton model samples containing perilla oil components cured by UV irradiation. Furthermore, in addition to TMAH, tetramethylammonium acetate (TMAAc), which brings about selective methylation of free acids without causing hydrolysis of ester compounds, was also used as a reagent to discriminate between free and esterified dicarboxylic acid components. The resulting data were interpreted in terms to the yuton's unique property that its strength and repellency became the highest after 20-30 years of use.

1. はじめに

漆器や和傘などの天然素材からなる伝統材料を製作する職人たちは、その製造過程において素材の硬化反応を巧みに取り入れ、その進行度をコントロールすることにより、当該材料に見た目の味わい深さや優れた特性を付与してきた。こうした伝統材料の硬化部分の化学構造の解析や硬化反応のメカニズムを解明することは、その材料がもつ諸特性の発現因子を解明するだけでなく、後継人不足の解決のために職人の技や経験をデータ化するという観点からも注目されている。しかしながら、一旦、硬化した材料は、その分子中に強固な3次元ネットワーク構造を形成し、あらゆる溶媒に不溶となるため、既存の計測方法を使って詳細な構造解析を行うことは容易ではない。

こうした中で、最近、熱分解ガスクロマトグラフィー(熱分解GC)が、様々な高分子材料や天然有機物の分析に威力を発揮する手法として広く使用されている。この方法では、不溶性試料を含むあらゆる形態の試料を、何の前処理操作も必要とせず0.001から0.01 mgというごく微量用いるだけで、その同定、組成分析や分子構造解析を行うことができる¹。しかし、硬化した高分子や天然有機物の構造解析に本手法を応用する場合、試料によっては架橋点での熱分解が著しく進行するため、肝心の架橋構造を反映したクロマトグラムが得られない場合も少なくない。これに対して、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの有機アルカリ試薬共存下での分解反応および誘導体化を加味した「反応熱分解」を採用することにより、開裂部位に対する選択性を付与した熱分解を達成することが可能である²。このTMAH共存下での反応熱分解が理想的に進行すれば、試料中の炭素-炭素結合は保持される一方で、エステル結合やエーテル結合のみが加水分解されると同時にオンラインでメチル誘導体化される。こうした開裂部位における高い選択性を活かして、著者らはこの方法を紫外線硬化樹脂などの硬化ポリマーの架橋点部分の構造解析に応用してきた³。

そこで本研究では、有機アルカリ共存下での反応熱分解GCを利用して、硬化反応を取り入れた日本の伝統材料の構造解析を行い、その優れた物性や機能を化学的に解明することを目的とした。本実験では伝統材料として、シソ由来の油と和紙を主原料とし、夏季用の高級和式カーペットとして利用されてきた「油団(ゆとん)」を使用した。この油団に関しては、使用するにつれてその強度や耐水性が徐々に(約20-30年)向上するという不思議な特徴を持つことが知られている^{4,5}。まず、製造後10年程度の比較的新しい油団と製造後50年が経過した油団をそれぞれ反応熱分解GC測定し、それらを構成する油成分およびその硬化物の分子構造の差異を解析することを試みた。さらに、油と和紙からなる油団モデル試料を紫外線照射して、油脂成分を人為的に硬化させた試料を反応熱分解GC測定に供し、その変性過程の解明を試みた。それらの結果を総合して、油団の物性発現のメカニズムを、特に使用するにつれて材料特性が向上する現象に注目して明らかにすることを目的とした。

2. 試料および実験方法

2.1. 試料および実験方法

試料として、製造後10年間及び約50年間経過した新旧2種類の油団を使用した。これらは実際に油団職人によって製造されたものであり、いずれも油成分として市販のえごま油を用いて作製された。それらに加えて、以下に示す手順で、そのえごま油を和紙(Qualitative No. 1, Whatman製)に含浸させて調製した油団のモデル試料も併せて測定に使用した。まず、和紙を4等分した小片を、

えごま油の25%クロロホルム溶液で満たしたシャーレ内に入れて、汙紙全体にえごま油溶液を含侵させた。数分後、汙紙を取り出し、1時間乾燥させた後、これを空気雰囲気下で1-40日間紫外線照射(波長: 312 nm、露光量: 520 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)し、人為的にえごま油成分の酸化・硬化処理を行った。なお、これらの試料については、未硬化のまま残存しているえごま油を除去するために、クロロホルムを用いて洗浄した後に反応熱分解GC測定に供した。

反応熱分解用の化学試薬として、加水分解およびメチル化反応を誘起できる試薬である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)の25%メタノール溶液(Aldrich)、また、メチル化のみを引き起こす試薬として酢酸テトラメチルアンモニウム(Aldrich)のメタノール溶液(40 wt%)をそれぞれ使用した。

2.2. 試料および実験方法

反応熱分解GC測定は、水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC2010 Plus)に縦型加熱炉熱分解装置(Frontier Lab, PY2020iD)を直結したシステムを用いて行った。油団の表面をピンセットで削り取って得られた試料片の約300 μg をステンレス鋼製試料カップに秤取し、これにマイクロシリンジを用いて約3 μL の試薬溶液を添加した。なお、油団モデル試料については、ピンセットで削って得られた小片の200 μg を試料カップに採取した。次に、この試料及び試薬の入った試料カップを、400 $^{\circ}\text{C}$ に設定した熱分解装置の炉心へと自由落下により導入し、He キャリヤーガス気流中で試料の瞬間的な反応熱分解を行った。分離カラムには、ポリエチレングリコール固定相の金属製キャピラリーカラム(Frontier Lab, Ultra ALLOY - CW, 30 m \times 0.25 mm ID, 0.25 μm 膜厚)を用いた。カラム温度は、初期温度50 $^{\circ}\text{C}$ から、毎分5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で、220 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温操作した。熱分解装置内での反応熱分解により生成した分解物を、He キャリヤーガス(約50 mL min^{-1})とともにスプリッターに移送・分割し、分離カラムに対する適正流量(約1 mL min^{-1})をカラムに導入した。クロマトグラム上のピークの同定は主として、熱分解装置を同様に取り付けたガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS) (Agilent, MSD5973)を用いて行った。

3. 実験結果

3.1. TMAH共存下での油団および油団モデル試料の反応熱分解GC測定

図1に、(a)新しい油団(製造後約10年)と(b)古い油団(製造後約50年)をTMAH共存下で反応熱分解GC測定して得られた典型的なクロマトグラムを示す。これらのクロマトグラム上には、もとのえごま油を由来とするパルミチン酸メチル(1)、ステアリン酸メチル(2)、およびオレイン酸メチル(3)に加えて、ジカルボン酸のスペリン酸(D8)、アゼライン酸(D9)、およびセバシン酸(D10)のジメチル誘導体のピークが共通して観測された。な

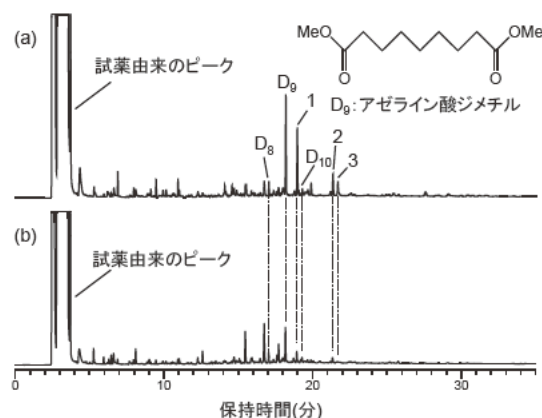


図1. TMAH共存下で得られた油団のクロマトグラム
(a) 新しい油団、(b) 古い油団

お、ここでDのあとの下付き数字はそれぞれの成分の炭素鎖中に含まれる炭素数を示している。ここで特徴的に観測されたアゼライン酸などのジカルボン酸成分はもともとえごま油中には含まれていない成分である。したがって、これらの成分はえごま油の酸化や硬化などの変性の結果生じたものであり、この変性過程が油団の物性発現に大きく影響していることが考えられる。

そこで、ジカルボン酸成分の起源を一義的に決定するために、紫外線照射して油脂成分を人為的に硬化処理(1~40日間)した油団モデル試料をTMAH共存下での反応熱分解GC測定に供した。一例として10日間紫外線照射した試料のクロマトグラムを図2に示す。このクロマトグラム上には、油団試料の場合と同様に、もとのえごま油由来の脂肪酸成分に加えて、スベリン酸ジメチル(D8)、アゼライン酸ジメチル(D9)、およびセバシン酸ジメチル(D10)などのジカルボン酸成分のピークがはっきりと観測された。さらに、紫外線照射した他のモデル試料についてもこれらのジカルボン酸成分が検出された。以上のことから、ジカルボン酸成分は油脂成分の硬化部分に由来する熱分解生成物であり油団中にエステル結合を起点とする架橋構造が形成されていることが示唆された。

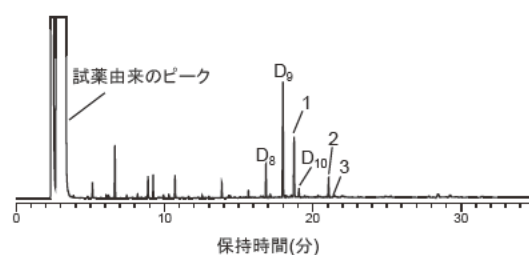


図2. TMAH共存下で得られた油団モデル試料のクロマトグラム

3.2. ジカルボン酸成分の存在状態の区別を加味した反応熱分解GC測定

前節では、ジカルボン酸成分が油団中の油脂成分が硬化して生じた部位に特徴的な熱分解フラグメントであることが示された。しかしながら、反応熱分解法の問題点として、以下に述べるようにアゼライン酸成分の油団中での詳細な存在状態を一義的に決定できないことが挙げられる。図3に示すようにこのアゼライン酸成分は油団中で遊離、モノエステルおよびジエステル型の3種類の状態で存在していることが考えられる。これらをTMAH共存下で反応熱分解すると、いずれもアゼライン酸ジメチルとして切り出されることになる。そのため、油団中でのそれらの元の存在状態を区別することは原理上不可能であり、3次元ネットワーク構造を取りうるエステル型成分の存在量についての情報を得ることはできない。

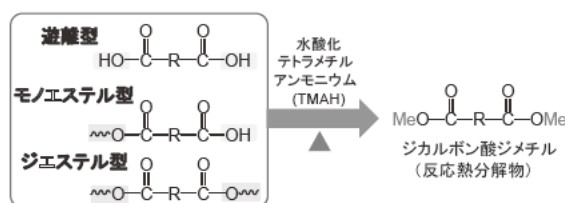


図3. 油団中でのジカルボン酸成分の存在状態

そこで、この問題を解決するために、TMAHに加えて、新たな反応試薬として酢酸テトラメチルアンモニウム(TMAAc)を用いる方策を講じた。このTMAAcの反応性に関する特徴として、加水分解は誘起せず、遊離の酸成分のメチル化のみを行うことが知られている^{6,7}。従って、ジカルボン酸成分に対してこれらの試薬を作用させた場合、TMAHではエステル型および遊離型の両方からジカルボン酸ジメチルが、また、TMAAcを用いた場合では遊離型のみがジカルボン酸ジメチルに変換される。そのため両者の試薬を組み合わせることによりエステル型と遊離型のジカルボン酸を区別して検出することが可能である。

図4に、(a)新しい油団と(b)古い油団をTMAAc共存下で反応熱分解GC測定して得られた典型的なクロマトグラムを示す。いずれのクロマトグラム上にも、油団中に遊離型の状態で存在していたアゼライン酸(D8)、スベリン酸(D9)、およびセバシン酸(D10)に由来するジメチル誘導体のピークが共通して観測された。さらに、一連の油団モデル試料についても同様の測定を行った結果、得られたクロマトグラム上にはやはり遊離型由来と思われるジカルボン酸成分のピーク群が観測された。

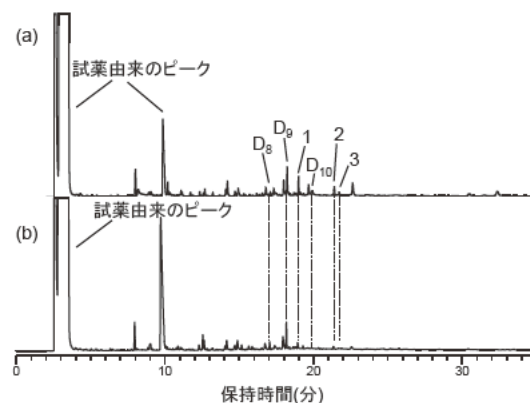


図4. TMAAc共存下で得られた油団のクロマトグラム
(a) 新しい油団、(b) 古い油団

そこで、一連のモデル試料について、紫外線照射に伴うジカルボン酸成分の変化を、遊離型またはエステル型を区別しながら追跡した。図5に、TMAHおよびTMAAcをそれぞれ使用して観測されたアゼライン酸ジメチルの試料量あたりのピーク面積の経日変化を示す。なお、この図には新旧の油団試料について同様の測定を行って得られた、アゼライン酸ジメチルの面積データも併せて記載している。この図に示すように、まず、TMAAcを使用して得られたアゼライン酸のピーク面積はTMAH使用時の場合の約20-40%程度であった。このことから硬化したえごま油中でジカルボン酸成分はかなりの程度エステル体として存在しており、そのエステル結合がネットワーク部を形成する架橋点となっていることが考えられる。なお、遊離型成分のピーク面積については、一連のモデル試料および油団試料に渡ってそれほど大きな変化は見られず、当該成分はえごま油の硬化部分内に吸蔵された状態で、常に一定量存在していることが示唆された。次に、エステル型のジカルボン酸成分の経日変化に注目すると そのピーク面積は紫外線照射に伴い、5日までは増加するが、その後は減少する傾向が見られた。この結果は、5日以降では硬化反応がより一層進行し、エステル結合を起点とする架橋点は減少し、逆に反応熱分解では切り出せないような炭素 - 炭素結合を

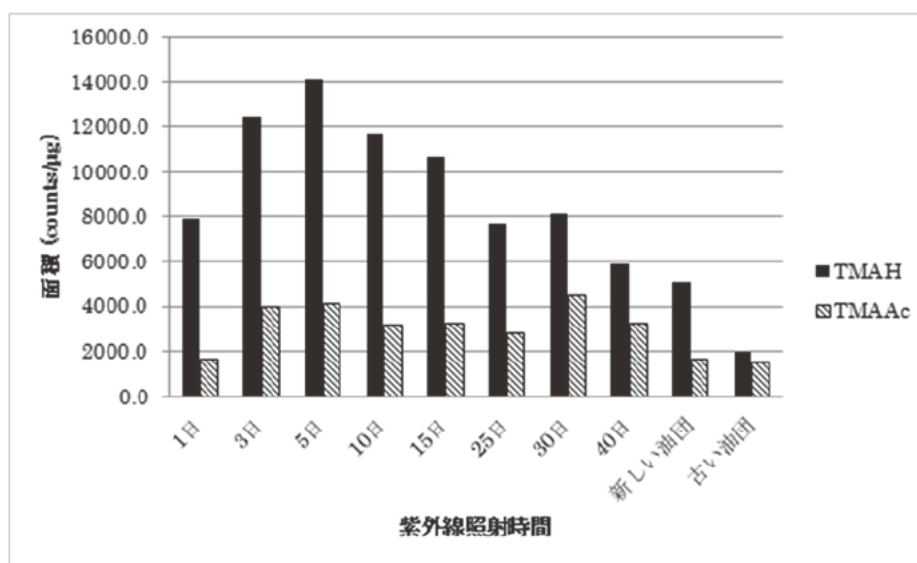


図5. 紫外線照射時間に伴うアゼライン酸ジメチルのピーク面積の変化

介した、強固なネットワーク構造が生じていることを示している。一方で 油団における当該成分のピーク面積についても、モデル試料における傾向を反映する形で50年使用した古い試料では新しいものよりもその面積が減少することが分かった。

4. 考察(油団中での3次元ネットワーク構造の形成について)

以上の実験結果を基にして、油団中のえごま油の硬化反応メカニズムを考察した(図6)。まず、10年使用した油団では、エステル結合を介した架橋点を介して3次元ネットワーク構造がある程度形成されていると考えられる。この段階での油団試料を反応熱分解に供した場合、架橋部からはジカルボン酸ジエステルが主たる分解物として切り出されることになる。さらに、50年使用した油団では、酸化反応がかなりの程度進行し、エステル結合が一部酸化分解される一方で、炭素-炭素結合を介したより強固なネットワーク構造が形作られると考えられる。この状態の試料を反応熱分解しても、炭素 - 炭素結合を中心とするネットワーク部分については十分な分解効率を得ることができず、さらに、ジカルボン酸成分の生成量も比較的少量になることになる。この炭素-炭素結合を介した架橋部の形成が油団の物性発現の鍵となっており、この形成が製造後数十年を経て、耐水性や強度など諸物性が最適となるという油団のユニークな物性発現の要因となっていることが示唆された。

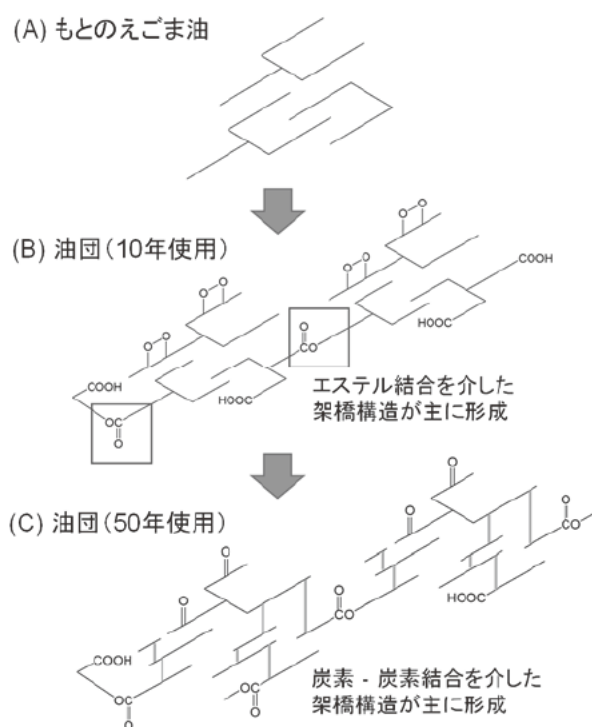


図6. 油団中のえごま油の予想される硬化反応メカニズム

参考文献

1. S. Tsuge, H. Ohtani : “Applied Pyrolysis Handbook second edition”, Edited by T. P. Wampler, p. 249, CRC Press, 2007.
2. 石田康行, 大谷肇, ぶんせき, No. 9, pp. 515-521, 2012.

3. H. Matsubara, A. Yoshida, H. Ohtani, S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 64, pp. 159- 175, 2002.
4. エスピービー編：“職人－伝えたい日本の魂”，三交社，2001.
5. 武田邦彦：“自然に学ぶ材料プロセッシング”，名古屋大学21世紀COE「自然に学ぶ材料プロセッシングの創成」教科書編集委員会編，三共出版，pp. 330, 2007).
6. H-L. Hardell, N-O. Nilvebrant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 52, pp. 1-14, 1999.
7. Y. Ishida, T. Hirota, S. Sato, M. Kamegai, S-K. Kim, S-Y. Park, D-H. Koo, M-S. Shon, G-N. Kim, H-R. Park, S-C. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 116, pp. 114-119, 2015.

