

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年05月07日現在

機関番号：32682

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011年度～2012年度

課題番号：23680082

研究課題名（和文）

クロスセクション解析とマッピング ATR を組み合わせた複層塗膜の分析手法の確立

研究課題名（英文） Establishment of the analysis method of the multiple layer film which combined cross-sectional analysis and mapping ATR

研究代表者

本多 貴之 (HONDA TAKAYUKI)

明治大学・理工学部・講師

研究者番号：40409462

研究成果の概要（和文）：

漆膜は天然高分子であり、古くから種々の用途に利用されている。特に、文化財に用いられている手法は多層膜であり、これまでの分析方法では各層の分析を行うことは不可能であった。本研究では、この漆膜について側面からの分析（クロスセクション解析）を行う事で、漆膜の構造をより詳細に分析することを可能とした。実際に歴史的な試料を分析したところ、修復層と当初層で違いが確認でき、このことから他の分析手法の解釈についてより適切な評価を行う事が出来た。

研究成果の概要（英文）：

A lacquer film is a natural polymer and is used for various uses for many years. Especially the technique used for cultural assets was a multilayer film, and it was impossible to have analyzed each class by the old analysis method. In this research, I made it possible to analyze the structure of a lacquer film in detail by conducting analysis (cross section analysis) from the side about this lacquer film. When the actually historical sample was analyzed, in the layer, I could confirm the difference and was able to perform more suitable evaluation in the interpretation as a result of other analytical skills a restoration layer and at the beginning from this result.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2012年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
年度			
総計	7,300,000	2,190,000	9,490,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：素材分析・劣化分析

1. 研究開始当初の背景

文化財の分析は非破壊分析が主流であるため、多くの分析にはX線分析が利用されていた。X線分析は非破壊分析である一方、無機分析について多くの情報が得られる分析

手法であるため、漆器の様に有機物を主とする試料には適さない分析手法であった。

そのため、有機物の分析に関しては非破壊分析のみ十分とはいいがたい状況が続いていた。しかし、漆を材料とした歴史的な試料

においては、その制作手法の解析のために、破壊分析の一つである断面分析（クロスセクション分析）が広く用いられていた。

このような漆器作成手法の解明に関するこれまでのアプローチとしてはクロスセクション以外にも、非破壊分析として、①ATR（反射型 FT-IR）による表面の構造解析 ②XPS などの X 線解析による表面の元素分布解析 が広く行われてきた。また、破壊分析としては比較的古くから試みられているクロスセクション分析（断面解析）や、申請者が主として行っている熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析（Py-GC/MS）が用いられてきた。しかしながら、これらの非破壊分析および破壊分析は、それぞれに長所と短所が存在している（図 1）

非破壊分析 (試料を傷つけずに測定可能)	破壊分析 (内部の解明が可能)
ATR 長所: 最表面のみが測定可能 短所: 深部の分析ができない	Py-GC/MS 長所: 熱分解可能な試料ならばほぼすべて測定可能 短所: データベースの無い物質に弱い
XPS 長所: ATRでは測定出来ない元素の分析が可能 短所: 結合の種類判別が困難	クロスセクション 長所: 層構造・塗り重ね回数をはっきりする。 短所: 化学的な裏付けがない

図 1 一般的な分析手法の短所と長所

2. 研究の目的

そこで、本研究ではクロスセクション分析に供した試料をさらに分析することで、破壊分析試料数を増やすこと無く、有機分析を可能にする分析手法としてマッピング ATR に注目した。本手法は、微量異物などの分析にも利用できる方法であり、クロスセクション試料中に微小な凹凸が存在しても分析が可能なのが特徴である。本研究では、はじめにこの本手法がクロスセクション試料に利用可能かを検討し、その手法を確立できるかを目的とした。さらにその有用性が認められた場合に歴史的な試料のクロスセクション試料に応用することで、歴史的試料の有機分析が可能であるかを検討した。

3. 研究の方法

分析試料を自然硬化形の 2 液性エポキシ樹脂に包埋し、これを薄く切断することで分析試料とした。通常のクロスセクションでは数 μm の薄片とするが、マッピングの場合には若干厚めの場合と比較検討し、試料の厚さが結果に及ぼす影響を検討した。

また、通常のクロスセクション分析に用いる厚さまで薄膜とした場合にも測定が可能

かどうかを検討した。また、この試料については強制劣化試験を行った試料についても同様の実験を行った。

以上の実験の結果を元に、今回は琉球漆器をその分析対象に選択し、包埋した試料を切断した際に出来る 2 つの切片について、異なる厚さに調整しそれぞれを分析に供した。

4. 研究成果

本研究により顔料成分の多い漆膜については、クロスセクション分析に供する状態よりも厚めの試料がよりよい ATR スペクトルを得られることが確認できた。一方、添加物の入っていない試料については、クロスセクションに適した厚さと同等の試料であっても良い状態の ATR スペクトルを得ることが可能であった。

これらの結果を踏まえ、劣化した漆膜に対してクロスセクション分析を行い、同試料をマッピング ATR で評価したところ、劣化の指標となるカルボニル基が劣化の進行と共に深さ方向に進行している様子が明確に観測された（図 2）。

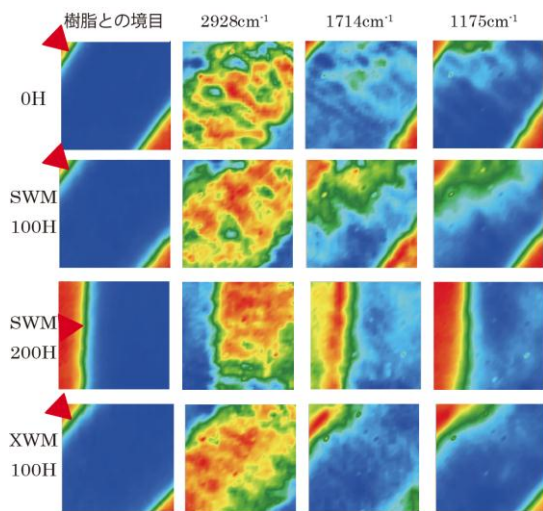


図 1 漆塗膜断面のマッピング ATR 結果

また、歴史的な試料の分析例として、浦添市美術館に所蔵されている『黒漆花円文螺鈿合子』を対象に同分析手法を試みたところ、作品の当初の層と修復に用いた層とで ATR スペクトルに違いが確認された（図 2）。これらの結果を解析した結果、修復には透明度や光沢の高い朱合漆が用いられ、当初層は黒漆が用いられていることが原因であると結論づけられた。

その過程において、含量を含んでいる試料の場合にはマッピング分析の際の厚さの影響が強く出てしまうため、より厚い資料編で

分析する必要性が認められた。

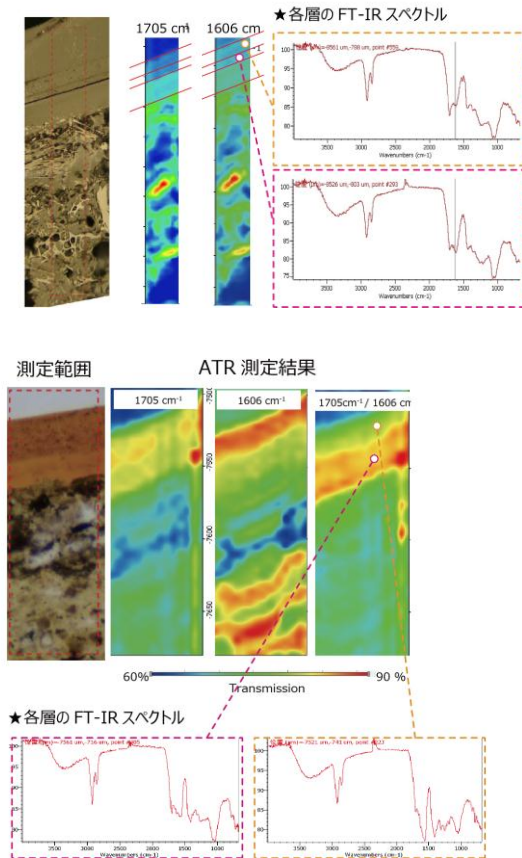


図 2 琉球漆器のマッピング ATR 分析結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. 本多貴之, 宮里正子, 北野信彦, 宮腰哲雄, 「黒漆花円文螺合子」の科学分析-クロスセクション ATR を利用した層毎の解析-, 保存科学, 査読あり, 52 号, 2013 年 http://www.tobunken.go.jp/~ccr/pdf/52/52_12.pdf
2. Masako Miyazato, Rong Lu, Takayuki Honda, Tetsuo Miyakoshi, Lao lacquer culture and history—Analysis of Lao lacquer wares, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 査読あり, 巻未定, 2012 年, [jjaap.2012.10.005](http://www.jjaap.org/2012/10/005) 【online 発行待ち】
3. Rong Lu, Takayuki Honda, Yoshimi Kamiya, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi, Analysis of Japanese Jōmon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry,

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 査読あり, 巻未定, 2012 年, [jjaap.2012.09.017](http://www.jjaap.org/2012/09/017) 【online 発行待ち】

[学会発表] (計 6 件)

1. 本多 貴之, マッピング ATR 及び Py - GC/MS を用いた漆文化財の分析, 高分子分析研究懇談会, 2012 年 10 月 25 日, 名古屋
2. 本多 貴之, マッピング ATR を用いた琉球漆器の分析, 日本文化財科学会, 2012 年 6 月 23 日, 京都
3. Takayuki Honda, Determination of the type of lacquer of Ryukyu lacquer ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Analytical and applied Pyrolysis, 2012 年 5 月 23 日, オーストリア Linz

[図書] (計 1 件)

1. Lu Rong, Honda, Takayuki, Miyakoshi Tetsuo, Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to the analysis of lacquer film, Advanced Gas Chromatography: Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications, 2012, Page 460 (235-282)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等
特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

本多 貴之 (HONDA TAKAYUKI)

明治大学・理工学部・講師

研究者番号：40409462

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：