漆の特性と最近の研究

Characteristic and Recent Research of Urushi (Oriental Lacquer)

大藪 泰 京都市工業試験場
Hiroshi OHYABU

漆は東洋独自の天然塗料である。無溶剤・高固形分（95%以上）・常温硬化・酵素反応・感性塗料等のキーワードをもつ漆は、来世紀の塗料を考えるときの大きなヒントを抱えている。ここでは、漆の特長や最近の研究を解説し、漆の可能性、特に屋外用塗料としての可能性について考える。

1. 漆の特長

日本の代表的な伝統産業に漆工がある。これに用いる漆は漆の樹から樹液を採取し（写真1）、これを塗料として使用したもので、わが国では古く縄文時代には使用されていた。今までのところ、わが国で最古の漆工品の出土例は、福井県三方町鳥浜貝塚遺跡¹⁾から出土した縄文前期（約5500年前）のものとなる。ここから出土したベンガラを使用した赤色漆塗櫛はあまりにも有名である。

漆の樹液は乳白色をした油中水滴(W/O)型エマルジョンで、その成分はウルシオール（60～70%、図1）、水（20～35%）、水溶性多糖類（5～10%）、糖タンパク質（1～5%）、さらに乾燥に寄与するわずかな酵素ラッカーゼからなる。漆の成分を初めて研究したのは石松²⁾であり、その後、真島³⁾はウルシオールを単離し構造を決定した。

漆膜の耐久性は歴史が証明するところであり、また合成樹脂では得がたい特異な性質をもっており、天然の塗料として高く評価されている。さらに特異な情感をもったその肌合いは日本の優美さを感じさせる。合成樹脂塗料と異なるおもな点は、①多成分系の天然物、②100%に近い高固形分（無溶剤）、③酵素反応による硬化（常温常圧反応）、④塗膜は不均一構造、⑤耐久性、⑥高官能性（美）、⑦有色透明膜（赤褐色）などが挙げられる。一方欠点として、①高価、②かぶれ、③耐候性が悪い（紫外線に弱い）などが挙げられる。近年漆は注目を集める材料となりつつある。高官能美をもつ漆膜を、漆器以外に展開できないか、漆膜のもつ特異な物性を利用し、工業材料として応用できないか、さらに漆の硬化過程をモデルとして、酵素反応型環境に優しいまったく新しい塗料（樹脂）は開発できないかなど、いずれもすでに研究開発が行われつつある。

写真1 漆液採取の様子

図1 ウルシオール

2. 漆の乾燥

漆の乾燥雰囲気条件は15～25℃/70～85%RHであり、高湿度ほどラッカーゼは活発に働いて乾燥は速くなる。したがって漆風呂（ムロ）と呼ばれる高湿度に保った室に入れて乾燥させる。漆の初期重合にはさまざまな形態があるが、その代表的な例を図2⁴⁾に示す。まずラッカーゼはウルシオールを酸化しウルシオールキノンををつくる。ラッカーゼの2価の銅が1価になり、働きがなくなる。ところが1価の銅は空気中の酸素を取り込み、容易に2価に酸化され、これが繰り返される。生成されたウルシオールキノンはウルシオールと反応しウル

図2 ウルシオール初期反応

シオールの多量体を形成していく。その後ウルシオールの不飽和側鎖は乾性油と同じように、酸素酸化反応により過酸化物を生成して、これが側鎖-側鎖の架橋を誘導し架橋密度を上げていく。これら一連の硬化過程は熊野谿⁴⁾や見城⁵⁾が詳細に調べている。このように漆の初期重合はラッカーゼの働きが重要なポイントとなる。

3. 漆の精製

木から採取された漆液は荒味漆（アラミウルシ）と呼ばれ、これを調製し塗料としての漆を製造する。荒味漆には木屑等混在しているので、まず濾過を行う。これは生漆と呼ばれ、主として下地用（木地固め、地付け、錆付け等）や摺漆用に用いられる。一方、荒味漆や生漆に対し、ナヤシさらにクロメと呼ばれる精製工程を行い、素黒目漆（塗料でいうクリア）を製造する。常温でよくかくはんすることをナヤシといい、ナヤシの後約 40℃ 前後（温度を上げすぎるとラッカーゼが失活する、失活温度は 50℃ とされている⁶⁾）で加熱かくはんすることをクロメという。このナヤシとクロメの工程により、水溶性多糖類やラッカーゼを含む水をウルシオール中によく分散させるとともに、生漆のとき 30% 前後存在した水は数%に調製される。つまりこれらの透漆（スケウルシ）は固形分 100% に近い塗料であり、揮発成分がほとんどない（わずかの揮発成分は水）理想的な塗料となる。

最近ではこのナヤシからクロメに至る精製操作が根本的に見直されている。例えば、坂本ら⁷⁾はホモジナイザーと減圧脱水を組み合わせた方法を、永瀬⁸⁾らはワイパー式減圧薄膜蒸留装置を用いる方法を考案した。一方、筆者ら⁹⁾は色漆（塗料でいうエナメル）製造時の顔料分散に用いる石製やセラミック製の 3 本ロールミルを利用した精製法を開発した。つまり、セラミック製水冷式 3 本ロールミルに生漆を供給し、室温で 3 回前後処理した素黒目漆（以下 TR 漆）を作製した。従来のナヤシ

表 1 素黒目漆と TR 漆の比較^{a)}

	素黒目漆	TR 漆
水分量 (%)	3.5	3.8
乾燥時間 (h) 20℃ 70%RH	5.0	2.5
粘度 (cP) 20℃	1890	1035
スオードロッカー値 ^{b)}	50	64
60 度鏡面光沢度 (%)	76.9	104.7
透過色 L*	61.0	57.5
a*	16.4	18.1
b*	74.9	74.4
全透過率 (%)	42.6	37.3
ヘーズ値 ^{c)}	30.1	4.4

a) スオードロッカー値、60 度鏡面光沢度、透過色、全透過率、ヘーズ値は造膜 120 日後測定

b) スオードロッカー値：塗膜の硬さを調べる振子硬さの測定法のひとつ。一定振幅を半減するのに要する振動回数を測定する。したがって硬い膜ほど値は大きくなる。スオードロッカー値=実測値×2 で表示する。

c) ヘーズ値：フィルムや溶液の濁度を示す。

$$\text{ヘーズ値} = \frac{\text{拡散透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

したがって濁った膜ほどヘーズ値が大きい。

とクロメの工程を経た一般的な素黒目漆と TR 漆の結果を比較して表 1 に示す。TR 漆の水分は 3.8% であり、一般的な素黒目漆と同量の水分になることがわかった。TR 漆は素黒目漆に比べ、乾燥が速く、低粘度で、硬く、光沢があり濁りのない膜となる。TR 漆のこのような特長はなぜ発現するのかを、ラッカーゼの酵素活性値、ウルシオールの GPC 測定、漆液の顕微鏡観察、硬化過程のマイケルソン顕微干涉計観察、硬化膜の 3 次元表面粗さ測定等の結果から検討した。TR 漆は精製時間が短時間であり、熱履歴を受けないので、素黒目漆に比べ酵素活性の低下が少なく、ウルシオールの分子量の増加も小さい。これが乾燥が速く、粘度が低い原因の一つとなっている。多糖類を含む水の粒径は、TR 漆が素黒目漆よりはるかに細かく、水分量はほとんど変わりがいないためその粒子数も多い。硬化に寄与する酵素ラッカーゼは水溶性多糖類中に含まれ、したがって水の粒径が細かくその数も多い TR 漆では素黒目漆に比べ、ラッカーゼが作用するウルシオールと接触する確率がより高い。この影響で漆の硬化がより進行し、乾燥時間に差が出ると同時に硬い膜となる。漆はラッカーゼや多糖類を含む水が芯となり、これを核に硬化が進行し、徐々に硬化に伴う収縮によって隆起するように山状突起が発現する。その結果硬化膜に凹凸が発生しこれが光沢に影響している。TR 漆は水の分散が細かく、このため山状突起は小さく、膜の凹凸はほとんど認められない。したがって光沢が非常に良い。

4. 漆膜の動的粘弾性

乾燥後漆風呂から取り出された後でも、漆膜はゆっくりと反応を続けているので、漆膜の物性は経時変化をも

つ、漆膜の物性値を測定するとき最も大切なことは、どのような条件で乾燥させ、乾燥膜の保存雰囲気はどのようなであり、膜形成後の時間がどのくらい経っているかを、しっかり把握しておくことである。

漆は合成樹脂塗料に見られないいくつかの特異性を有しているが、物性的にはその一つとして、動的粘弾性の温度依存性に特長を有する。植木ら¹⁰⁾は自由ねじり振動法により、漆および類似塗膜の $G-T$ (剛性率-温度), $\lambda-T$ (対数減衰率-温度) 特性を測定した。その結果漆膜は他の塗膜に比べ、 $G-T$, $\lambda-T$ 曲線とも、なだらかで高温剛性率も高く、粘弾性的には理想塗膜の一つのタイプであるとしている。見城ら¹¹⁾は日本、タイ、ミャンマー、台湾産生漆膜の動的粘弾性を比較した。これによれば日本産生漆は他に比べ E' (貯蔵弾性率)- T 曲線, $\tan \delta$ 曲線がなだらかで, T_g ($\tan \delta_{\max}$ の温度と仮定する) や高温 E' も高い動的粘弾性を示した。また、熊野窠ら^{12)~14)}は長年にわたり漆膜の動的粘弾性を測定した。生漆膜の動的粘弾性の経時変化において、 E' 値は 30 日から 540 日経過するに従って変化していき、 E'' (損失弾性率) ピークは経時とともに幅広くなり、540 日後には分離した 2 個のピークが観察された。一方、素黒目漆膜においては造膜後 3 年と 17 年の膜の動的粘弾性を比較し、大きく変化していないことを示し、この事実と比重変化の測定を考えた場合、素黒目漆の耐久性を示す資料としている。

筆者ら¹⁵⁾は素黒目漆膜の動的粘弾性の経時変化を測定した。その結果、造膜後 3~6 カ月ぐらいまで E' は上昇し、特に高温域ではその傾向が著しい。また $\tan \delta$ 曲線はブロードになり、 $\tan \delta$ の最大値も低下し T_g は上昇した。以上の結果は漆風呂から取り出された後も漆膜は反応している証明である。つまりウルシオール側鎖が乾性油の硬化と同じように徐々に酸化重合を起こし、橋かけ密度を上昇させた結果の反映である。以上のように、漆膜の物性評価や物性の経時変化、さらに漆膜に改質剤や添加剤を加えたときの影響などを調べるとき、筆者らは動的粘弾性のデータを中心に検討している。

5. 漆膜の耐候性

前述のように漆膜は紫外線に弱いため、屋外用塗料としてはその使用に制約がある。しかしながら神社仏閣などの屋外用塗料として使用されている例も多い。これら漆膜の劣化の様子の特徴としては、割れや剥がれは少なく漆膜は部分的になくなり、下地や木地が露出している。さらに残った漆膜は光沢を消失している。

小川ら¹⁶⁾は漆膜の耐候性を熱的および力学的性質から評価している。その結果、屋外暴露期間が長くなるに従い SEM で観察できる小さなピンホールやクラックが生じた。一方、膜の強度および伸びは低下し暴露期間が

図 3 促進耐候性試験による光沢保持率の変化

図 4 促進耐候性試験による膜厚の減少

6 カ月ないしは 600 時間の日照時間で漆膜は完全に脆くなった。このことは漆膜が太陽光に暴露されると、1 年以内で塗膜としての機能を失うことを意味するとしている。さらにこれらの漆膜の屋外暴露による劣化状態を ESCA, FT-IR および SEM により分析した。その結果暴露期間が長くなるにともない、漆膜表面の RC-O-CR' や酸素濃度は増加し、これに反して R-CH や RC-O-H は減少した。また劣化表面は多数のピンホールが存在し、これは漆中のゴム質が雨水によって流出したためとしている。さらに暴露を続けるとピンホールのほかに微細なクラックが発生し、そのため力学的性質は急激に低下すると報告している。

一方、筆者ら¹⁷⁾は生漆、通常のナシシとクロメを行った素黒目漆、前述の 3 本ロールミルで精製した TR 漆の劣化過程を促進耐候性試験により検討した。光沢保持率の結果を図 3 に、膜厚の減少を図 4 に示す。水溶性多糖類やラッカーゼを含む水系成分の分散が良好な TR 漆膜は、紫外線や雨に当たっても光沢を保ったままであった。一方、生漆や通常のナシシとクロメの方法による素黒目漆膜は大きく光沢は低下した。また劣化は紫外線や雨により上層より徐々に削り取られるように進行する。さらに水溶性多糖類やラッカーゼを含む水の分散は劣化時の光沢に大きな影響を及ぼすが、膜厚の減少には大き

図5 漆膜の劣化モデル

く影響はしないなどがわかった。これらの結果とFT-IRのATR法による表面分析やSEM観察から、漆塗膜の劣化を図5のようにモデル化した。漆膜の極表層では紫外線によりウルシオールが酸化分解する。これに雨が当たると表層の非常に酸化分解したウルシオールや水溶性多糖類は洗い流される。以上が繰り返されることにより、膜厚を減少させながら劣化が進行すると考えられた。TR漆膜は紫外線や雨で洗い流され露出した新たな面においても漆中の水系成分の分散が良好なため、光沢保持率が良好と考えられた。

最近筆者ら¹⁸⁾は、漆に、ある種のタンパク質加水分解物を添加し3本ロールミルで精製することにより、低温低湿(冬季の屋外)で乾燥し、かつ、かぶれにくい漆を開発した。岩淵¹⁹⁾はこれらの追試を行い、さらに耐候性を検討した。この漆膜はもちろん漆特有の肌合を保持し、光沢を保ったまま少しずつ膜厚を減少する。岩淵は、この漆を耐候性が悪いのではなく「美しさを保ったまま緩やかに膜厚を減少する、自己洗浄性の塗料」と言い換え、文化財建造物などの屋外塗料としての利用に大きな期待をかけている。

6. おわりに

近年、酵素触媒を用いる高分子合成が注目されているという。一例として池田ら²⁰⁾はヒイロタケ(木材腐朽菌)ラッカーゼを用いてポリフェニレンオキシドの合成を報告している。また筆者ら^{21), 22)}は漆をモデルとした環境に優しい酵素反応型塗料を開発している。ウルシオール類似物を合成し、ヒイロタケラッカーゼ、リン酸尿素デンプンの3成分系で作製した。同じ目的で池田ら²³⁾も漆をモデルとした酵素反応型塗料を検討している。このような中、漆にもう一度振り返り、漆の反応や物性などを研究することは無駄ではあるまい。

以上述べてきたように、過去から漆の科学的研究は行われ、最近ではさらに盛んに行われている。しかし一方では漆産業を取りまく環境は確かに厳しいものがある。この大きな矛盾をいかに克服し漆を再び日常に戻すか、さらに漆の新しい可能性をいかに追求するかを常々思い悩んでいる。皆様のご助言をお伺いしたい。

文 献

- 1) “鳥浜貝塚～調査報告～” p. 110, 福井県教育委員会(1979)
- 2) S. Ishimatu: *Memories of Manchester Literary and Philosophical Soc.*, 3, 249 (1882)
- 3) R. Majima: “Untersuchungen über den Japalack” Maruzen & Co., Ltd. (1942)
- 4) 熊野鎔從: “漆～次世代の塗料～” 講演記録, 東京大学(1982)
- 5) 見城敏子: 色材, 46, 420 (1973)
- 6) T. Omura: *J. Biochem. Jpn.*, 50, 264 (1961)
- 7) 特公平 3-174482
- 8) 特公平 3-205649
- 9) 大藪 泰ほか: 色材, 65, 349 (1992)
- 10) 植木憲二: “塗料物性入門”, 理工出版社(1967), p. 95
- 11) 見城敏子, 三原一幸: 色材, 49, 639 (1967)
- 12) T. Kuwata, et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 1682 (1961)
- 13) J. Kumanotani, M. Achiwa: *Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 633 (1978)
- 14) J. Kumanotani: 7th International Conference on Organic Coatings, Science and Technology (1981), p. 265
- 15) 大藪 泰: オリエンテックレビュー, 10, 4 (1989)
- 16) 小川俊夫ほか: 古文化財の科学, 38, 37 (1993)
- 17) 大藪 泰ほか: マテリアルライフ, 10, 43 (1998)
- 18) 大藪 泰: 京都市工業試験場漆工技術講演会発表(1999, 3, 3)
- 19) 岩淵智則: 京都造形芸術大学文化財科学研究室卒業研究論文(1999)
- 20) 池田良平ほか: 高分子学会予稿集, 45(2), 218 (1996)
- 21) 寺田幹雄ほか: 色材, 67, 681 (1994)
- 22) 大藪 泰ほか: 色材, 68, 729 (1995)
- 23) 池田良平ほか: 第14回漆を科学する会講演(1998)

大藪 泰 京都市工業試験場(616-8813 京都市下京区中堂寺南町17) 1978年職業訓練大学校化学系塗装科卒, 1981年より現職。専門は漆、塗料の物性。〈趣味〉アフターテニス、アフターシネマ(邦画)