資 料

うるしとエポキシ樹脂

UDC 667.633.263.3:678.643
667.633.263.2:668.447.5

Japanese lacquer and epoxy resin

永 瀬 喜 助*
NAGASE Kisuke

1. はじめに

天然高分子物質として知られる“うるし”は、飛鳥時代に端を発し、わが国の伝統工芸と共にその美しさ、堅牢さ、を誇ってきた。“うるし”の語源は“うるわし”にあり、なまって“うるし”になったといわれている。第二次世界大戦以前は“うるし”をもって塗料を代表し、いわゆる漆器の他、神社仏閣の塗装、軍需品、車両、船舶などのきわめて広範囲な利用面を持っていたのであるが、天然物であるがために需要と供給のバランスを保つことが、時としてむずかしく、また供給源の大半を海外に依存せねばならないことが、国際情勢の変動などと相まって戦後は特に入手難となり、国産うるし昂騰の原因を生んだ反面高分子化学の進歩は石油化学工業を中心に、合成繊維、合成樹脂など数多くの製品を提供し、その製品の消費量が生活水準のバロメーターといわれる時代になった。“うるし”も主成分ウルシオール¹⁾の化学構造が明確になるに及んでウルシオール同族体の合成が各方面で行なわれ、酵素化学の進歩と共に“合成うるし”の夢を実現しつつある。新しくできた樹脂が多量に消費されるようになるまでには相当の年月を必要とするものであるが、時代的感覚が次々と新規の合成樹脂を開発し要求を満たしてくれる。“うるし”の需要が戦後における最盛期の昭和29年頃、1400トン/年であったのに比べ現在のエポキシ樹脂が、5000トン/年に近い消費量に増大しけた違いの感はあるが三次元構造に発展する硬化機構とか、硬化樹脂の物性における共通の要素を求め研究の途路ではあるが“温故知新”のことわざを思い起こしながら、よりすぐれた高分子物質の開発を意図として稿をまとめた。

2. うるしの硬化機構

2.1 うるし液の化学成分

うるし液は *Rhus Vernicifera* の樹皮を切断したとき流れ出る樹液である。はじめは黄色味を帯びた乳白色のものであるが、空気に触れると次第に表面が褐色とな

表-1 日本産うるし液の成分分析値 (松井)¹⁾

水(%)	ウルシオール (%)	ゴム質(%)	含窒素物 (%)	その他
23.5	66.2	5.3	5.0	—

表-2 中国産うるし液の成分分析値, 1963年度,
竹谿 (永瀬)

水(%)	ウルシオール (%)	ゴム質(%)	含窒素物 (%)	その他
34.74	56.84	6.72	1.70	—

表-3 中国産うるし液の成分分析値, 1956年度,
竹谿 (永瀬)

水(%)	ウルシオール (%)	ゴム質(%)	含窒素物 (%)	その他
30.70	57.85	8.29	3.16	—

表-4 台湾うるし液の成分分析値, 1964年度,
(永瀬)

水(%)	ラツコール (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)	その他
30.25	48.46	17.08	4.21	—

表-5 南ベトナム産うるし液の成分分析値, 1964
年度 (永瀬)

水(%)	チチオール (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)	その他
37.70	45.23	11.77	5.30	—

表-6 秦産うるし液の成分分析値, 1959年度,
(鈴鹿)²⁾

水(%)	チチオール (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)	その他
42.97	34.76	0.43	2.49	19.35

昭 40. 2. 25 受理

* 株式会社斎藤商店

東京都足立区足立1丁目 29—8

図-1 うるしの精製工程と精製うるしの種類

り、酸化作用が察知できる。また採取したばかりのうるし液を透明なガラスビンに入れて静置すると、うるし液が、上下に循環している様子を観察できる。これは、うるし液中の酵素が発酵しているためであろうとされている。

2.2 うるし液の精製 (製漆)

うるしを塗料分野において大別すれば、生漆 (きうるし) と、精製うるしに分けられる、漆樹から採取したうるし液は夾雑物を除くだけで、そのまま、いわゆる生漆の状態での舟の接着剤、魚網、型紙などに使用する場合もあるが大部分は“なやし”“くろめ”と称する精製工程を経て塗料化される。うるしの精製法は経験的要素が多く長年の経験者が精製作業を行なっている。精製の最も大事な点は、くろめ工程におけるエンドポイントの決定であり、経験者は透明度の変化を電燈の下でへらを使用し判定する。判定の規準は、うるしの種類、およびうるしの使用目的によって異なり同一ではない。

この精製技術いかによっては、うるし液本来の性質を失うのみではなく、精製されたうるし液の乾硬性、作業性における良否を決定し、さらには塗膜の物理的、化学的価値に影響するところが大きい、このことは、うるし液中の酵素作用を裏付けるものであり、くろめ作業の経験的伝承手法はラッカーゼの活性条件をうまくつかんだものといえよう。熊野谿ら³⁾は、くろめうるしの赤外線吸収スペクトルから O-Quinone の存在を確認して、くろめ工程中におけるウルシオール⁴⁾の酵素化学的变化を推論している。また、くろめ工程において各種の樹脂、油脂類を添加して、ツヤ出し、あるいは増量剤の効果を目的にするが、これらを“おとし”と称している。口過は“くろめうるし”に綿を投入してカクハンし、うるししぼり機とか、遠心分離機で夾雑物を廃除する。一般に精製うるしの塗面にハケ目を残さず平滑さを付与し、乾燥膜に光沢を与える目的で常温カクハンし、均質

表-7 中国産すぐろめうるしの成分分析値, 1963年度, 竹谿 (永瀨)

水 (%)	ウルシオール (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)	その他
3.18	84.41	8.90	3.51	—

にする工程を“なやし”といい、なやしうるしをカクハンしながら、その表面に副射熱を与え、水分を蒸発除去する操作を“くろめ”といっている。

2.3 ウルシオール同族体の化学構造

ウルシオールが、同一の単純な化合物でないことは、真島⁴⁾の長期にわたる研究によって知られていたところであるが、Dawson⁵⁾はさらにクロマトグラムによる成分の正確な分離を試み、その紫外線吸収スペクトルから構造決定を行なって、真島の一部誤った構造を訂正した。それによるとウルシオールは、4つの成分からなり、それらの構造は次に示されるようなものである。

Rhus vernicifera D. C (日本, 韓国, 中国, のうるし)

ウルシオール以外の成分を持つ、他産地のうるし成分については、真島の総括的構造式で説明している。

Rhus Succedanla, L. fils. (北ベトナム地方, 台湾 (移植))

Melanorrhoea usitata wall (秦, ビルマ)

Melanorrhoea laccifera pierre (カンボジア, 南ベトナム)

2.4 うるしの自動酸化

油脂は常温において、分子状酸素により自動酸化するとされているが、この現象は主としてオレフィン基に起因する。うるしの場合も側鎖のオレフィン基が、大気中の酸素によって酸化される可能性はあるが、この実証はみあたらない。生漆の貯蔵中に腐敗の現象は、しばしばみられるが、油脂類の酸敗とは異なったものである。しかし、フェノール類の抗酸化剤を添加することによって、ある程度漆の腐敗を防止できることが知られているので、一部自動酸化も行なわれるものと推定できる。

2.3 うるしの酵素化学的硬化

一般漆器などの乾燥方式として、古くから経験的に伝承されてきた“漆風呂法”は漆に適度の湿気を与えて硬化させる手段である。これは漆液中の Laccase による酸化重合反応を活用したもので、うるしの酵素化学的硬化法といえる。漆の常温硬化機構について真島⁸⁾は、Hydrourushiol monomethyl ether が Laccase によって diphenoquinone を与えるとしている。

また、常温硬化した漆膜の赤外線吸収スペクトル³⁾によって 6.0μ に O-Quinone の吸収が確認されており、ウルシオールは酵素作用によるキノン化が容易に考えられる。Electron spin Resonance (E. S. R.) によって中村⁹⁾は、hydroquinone が Laccase の存在で酸素によって酸化されて、P-benzo semiquenone となり次には Laccase の作用なしに P-benzo quinone になると報告しており、Laccase の酸化機構については、ウルシオール

ールを酸化して自からは還元されたラッカーゼが空気、および水から酸素をとって酸化され、次に再びウルシオールを酸化するものでこの場合、Laccase 中に存在する銅が酸素の Carrier 的役割を果たしている。

また、Samner⁸⁾ および Grossman⁹⁾ によるカテコールの酵素化学的研究によれば、カテコールはラッカーゼによって酸化され、O-benzoquinone となりある特定な条件下に、hydroxy hydroquinone と結合するものであるとしている。

そして O-benzoquinone を消滅する物質として、次のようなものをあげている。

これらのことから推論すれば、漆の常温硬化は、Laccase の活性を助長する高湿度の状態ですやすみに行なわれ、まずウルシオールが Laccase によって、Semiquinone 形になり、次には Laccase の作用なしに、O-quinone 形となって核同志の結合を行ない、さらには Lipoxidase などによる側鎖の酸化重合¹⁰⁾によって網状化するものと考えられるが、これはある特別な条件下における推定にすぎない。

2.6 うるしとポリアミンの反応

不飽和 2 量体脂肪酸とポリアミンとの反応生成物であ

図-2 うるしの焼付け温度と時間の関係

るポリアミド樹脂をうるし液に添加混合すると発熱して容易にゲル化する¹¹⁾。ポリアミンの場合も活性水素を持つ第1級、第2級アミンによる反応はきわめて早く、第3級アミンはおそい。この現象はエポキシ硬化反応におけるポリアミンの挙動と似ているが、うるしの乾燥に寄与するアミン類の作用は化学反応以外に Laccase の活性を促すうるし液の P. H. 移動にも役立つと考えられる。

2.7 うるしの熱硬化

Laccase の力を借りないでウルシオール自身が直接酸素をとって熱硬化するもので、乾性油の焼付け硬化とよく似ている。漆の加熱硬化法は天平時代にサビ止め用として使用した記録が残されている¹²⁾。また中古以来焼漆と称して甲冑および鉄器類に应用されたものである。漆の熱硬化膜は金属に対する密着が抜群であるとし古くから注目されたものである。

3. エポキシ樹脂の硬化機構

エポキシ樹脂の硬化反応とはエポキシ環の開環重合反応であり、この場合1分子中に2個以上のエポキシ環をもつ化合物について起こる反応である。エポキシ環の開環反応は次のような一般式で与えられる。

R の種類、H. Y. の酸または塩基によって2種類の付加物(I)と(II)の生成比が変化する。

3.1 エポキシ樹脂の生成¹³⁾

ビスフェノールAとエピクロロヒドリンをアルカリ触媒の存在下で反応させると、次式で表わされる線状高分子物質を生成するのであるが、

市販されている樹脂は $n=0$ から $n=20$ までのものが多い。

3.2 エポキシ樹脂のアミンによる硬化反応

エポキシ樹脂の末端にあるエポキシ基はアミンを含む物質と反応して次のような開環付加重合することが知ら

れている。

活性水素を持つ1級、2級アミンとはカップリング工程によって分子中の活性水素との付加反応を行ない、高分子物質を生成する。活性水素を持たぬ3級アミンは触媒的重合作用を行なうため、多官能性のアミンはエポキシ樹脂を橋かけ高分子化することができるわけである。

3.3 エポキシ樹脂の酸無水物による硬化反応

エポキシ樹脂と二塩基性酸無水物を加熱すると、酸無水物が直接反応に関与してエステル結合を生成する場合と、酸無水物が触媒となって、エポキシ樹脂中の水酸基とエポキシ環とをエーテル結合にする場合があげられる。

エステル結合

エーテル結合

エポキシ樹脂と酸無水物の反応は加熱することによって行なわれるが、低発熱反応であるため電気部品などの成型時における、インターナルストレスを防止でき、また収縮率もきわめて少ないとされている。

3.4 エポキシエステルの硬化機構¹⁴⁾

多価アルコールの一種であるエポキシ樹脂とカルボン酸によるエステル化物は、剛直な核構造を持つビスフェノールを骨格とする樹脂に脂肪酸を反応させたエントロピー的組み合わせになる堅さと柔かさの妥協的調和を求める手段といえる。エポキシエステルの硬化は、エステル化する脂肪酸によって異なるが、空気乾性と、熱硬化性に大別できる。そして空気乾燥によって硬化した膜は、うるしの感覚に近く今後の研究がさらにこれを推進するであろう。空気乾性の硬化機構は乾性油脂脂肪酸の金属ドライヤーによる酸化重合反応であり、この酸化重合反応は熱のみによっても起こり得る。

3.5 エポキシ樹脂のフェノールによる硬化反応

フェノール樹脂はエポキシ樹脂の架橋剤となり、硬化

膜は耐薬品性にすぐれる。フェノールの種類によって、各種の異なった性質の硬化膜を得るが、エポキシ樹脂／フェノール樹脂における初期の相互作用は、エポキシ基とフェノール性水酸基の間に起こることが判明している¹⁵⁾。

また、フェノール樹脂中の $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基とエポキシ基との反応も考えられ加熱反応による複雑な構造体を得るものである。フェノール樹脂が架橋剤となり、網状結合化する反応は、エポキシ樹脂分子中のエポキシ基の数と、フェノール樹脂分子中の水酸基の数と混合系におけるエポキシ基とフェノール性水酸基との比率に支配される。この場合フェノール樹脂中のメチロール基の存在は、フェノール樹脂分子同士の縮合反応誘因となることも予測され、エポキシ分子を正当な位置に配位する機会を失わせる場合も考えられる。したがって、エポキシ基とフェノール性水酸基の残余の反応基が焼付ケ中に反応するべく予備縮合を行なうことも提唱されている。二価フェノール誘導体の一種であるうるしを共存させてアミン硬化させたものは、エポキシ樹脂本来の耐酸性を著しく改善することを筆者の実験によって確認した。この場合うるしもエポキシ樹脂の架橋剤として関与するものと考えられる。

表-8 エポキシ樹脂／うるし硬化物の耐醋酸性

基 材 の 配 合	配 合 比	重量増加 (%)	寸法変化 (%)
エピコート 828/D. T. A	100/10	9.05	2.5
エピコート 828/* ¹ ウルシオール/D. T. A	100/40/10	4.0	0

*¹ 表-2 の中国産うるし液から分離したもの。

硬化条件 常温, 1 週間放置。

試験法 JIS. K-6911 による。

D. T. A = ジエチレントリアミン

表-9 エポキシ樹脂／うるし膜の焼付ケ硬度, (膜厚 0.038 mm)

基材比 エポキシ樹脂の種類	生ウルシオール／エポキシ樹脂 (4/6)			すぐろめウルシオール／エポキシ樹脂 (4/6)		
	エピコート 828	エピコート 1001	エピコート 1007	エピコート 828	エピコート 1001	エピコート 1007
クレンス硬度	55	80	100	50	55	90

焼付ケ条件 150°C 2 h

溶 剤 メチル, エチルケトン/トルオール (1/1)

また筆者は分子量の異なったエポキシ樹脂に、生うるしから分離したウルシオール、および、すぐろめうるしから分離したウルシオールを混合し、その硬度を測定したのであるが、エポキシ樹脂の分子量が大きくなるほど

硬度を増し、生うるしと、すぐろめうるしでは、生うるしの方が硬い膜を作ることを確認した。この場合ウルシオールは明らかに、エポキシ樹脂の架橋剤として関与したと思われる、特に、生うるし中のウルシオールは、フェノール性水酸基があるために、エポキシ基と反応して、より硬度を増し、すぐろめうるし中のウルシオールは酵素作用によって、すでにキノン化されているため、エポキシ基と反応する官能基が減じたものと考えるべきではなかろうか。

4. うるしとエポキシ樹脂の塗膜物性

一般に、エポキシ樹脂の強ジシ性は、フェノール樹脂の約7倍とされているが¹⁶⁾、これは架橋点間の距離と構造上の脂肪族鎖の存在に関係するものである。すなわち、下図で示される硬化エポキシ樹脂の架橋点間距離、 L と、硬化フェノール樹脂の OH 基間距離 L' の差からきているとされている¹⁶⁾。

図-3 うるしとフェノール樹脂の剛性率曲線

図-4 うるしとエポキシ樹脂の動的弾性率

図-4 の動的弾性率は、直読式動的粘弾性測定器、Vibron Model DDV-1 による測定結果であり、資料のエポキシ樹脂は、エピコート 828/H. H. P. A/B. D. M. A (100/80/1) (H. H. P. A : ヘキサハイドロフタリックアンハイドライド, B. D. M. A : ペンジルジメチルアミン) の高温硬化膜 (150°C 3h) を使用し、うるしは、0.5mm 厚になるまで塗り重ねて漆風呂中で乾燥させ、さらに常温で、1ヶ月間放置したものを使用した。この曲線から、日本産のうるし膜は温度感受性が低く、すぐれた特性を持つことがわかり、エポキシ樹脂の 160°C 近辺における急激な E' の降下は、高温時の温度依存性をあらわしているものである。エポキシ樹脂の高温時における温度依存性を改良する反応方式が確立すれば、エポキシ樹脂はさらにうるしに近い物性を示すであろう。

5. む す び

うるしの良さは、長い伝統が観念的に植えつけたものであるかもしれないが現代は一つの高分子物質としてその理論を追求する段階になった。うるしが今日ほどの合成樹脂氾濫期に入る前は貴重な唯一の塗料として、あるいは、乾漆のような一種の成形物用資材とか、接着剤として全盛を誇った理由も、ただうるしに変わるべきもの

がないからというだけではなく、利用面のきわめて多い要素を持っていたがために他ならぬ。エポキシ樹脂もきわめて広い用途を持ち万能的樹脂の要素を持っている。化学の進歩と共に、ある特定な分野における需要は特定の合成樹脂が満してくれるようになり、うるしでなければならぬという分野が逐次せめられていく現実には、漆を愛する者としては一沫の淋しさを禁じ得ないが、古き時代における万能的うるしと、新しき時代における万能的エポキシ樹脂をとりあげ、次の時点における樹脂の開発を求めて参考資料としたい。

文 献

- 1) 松井悦造：漆化学，(昭-38)。(日刊工業新聞社)
- 2) 鈴鹿清之介：第 14 回工芸連合部会配布資料，(1959)。
- 3) 桑田勉，熊野谿從：化学関係協会連合秋季研究発表大会講演要旨集，(昭-32)。
- 4) 真島利行：漆主成分研究の回顧，(昭-20) (河出書房)
- 5) S. V. Santhanker & C. R. Dawson : *ibid.*, 76, 5070 (1954)。
- 6) 真島利行：東化 38, 113 (大-6)。
- 7) T. Nakamura : Free radicals in Biological systems, 169~182, (1961)。
- 8) James, B. Sumner : *Enzymes*, 2, 462 (1952)。
- 9) Edward, T. Grossman : *Dissertation abst.*, 21, 758~9 (1960)。
- 10) 平野茂：工化, 38, 1039 (19)。
- 11) 桑田勉，熊野谿從，永瀬喜助：日特公，昭 38-16310。
- 12) 沢口悟一：日本漆工の研究，(昭-8) (丸善)
- 13) 垣内弘，黄慶雲：エポキシ樹脂の製造と応用，4~5, (昭-38)。(高分子化学刊行会)
- 14) 植木憲二：工化 64, 1425 (1961)。
- 15) 大石直四郎，館川裕：エポキシ樹脂，134~135, (昭-36)。(日刊工業新聞社)
- 16) 同 上 2~3,

「フローコーターの流動性」に関する文献について

去る 40・5・21 (月) 木材塗装研究会主催の木材塗装物性研究会 (植木憲二氏講演) の討論において、フローコーターの流動性に関する文献を知らせてほしいという希望がありました。後日植木憲二氏より下記文献の通知がありましたので誌上でお伝えいたします。

[幹事]

- 1 Kitchen J. R : *Paint Technol*, 28 [4] 14-17 ('64)

カーテン塗装装置のためのエマルジョンあるいはラテックス系塗料の組成