総説

色材, 70 [12], 808-819 (1997)

耐久性漆 — コアセル型マイクロゲルを 緻密に生成し風化・劣化により自己再生する塗料

熊野谿 従*

アジアの漆の歴史は 5000-6000 年。アジアには *Rhus vernicifera* (中国, 朝鮮半島, 日本), *Rhus succedanea* (台湾, ベトナム), *Melanorrhoea usitata* (ミャンマー, タイ) の樹液が用いられ, フェノール脂質は著しく異なるが¹⁾, それぞれの国特有の漆工芸の歴史がある。

マルコ・ポーロ (13世紀) はシルクロードをへて漆器の美しさをヨーロッパの人々に伝え, ボイルの法則で知られる物理学者 R. Boyle (英, 17 世紀) はその光沢と耐久性に優れた漆を一誤った情報に基づいてではあったが—シェラック等の天然樹脂から作るため学校を作った。

漆の耐久性実証の 2, 3 例をあげると中国, 曾侯乙の漆塗り棺 (2400 年前), 馬王堆の墳墓から漆塗りの出土品 (1100 年前), 1000 年を越える正倉院の玉虫の厨子, 100 年以上経ても高い光沢を保持した博物館, 美術館, 家庭でみられる漆のぬりもの (盆, 茶箆など) の生活道具, 武具, 仏像など) などは周知のこと。

漆の塗りものは長く使用しても飽きない, 「究極の材料機能である感性」の材料であることは 5000-6000 年の人間の生活史を通じてよく知られている。

漆の耐久性は (1) 漆工技術と (2) 材料科学について考察する必要がある。漆工技術が中国, 朝鮮をへて仏教と共に 6 世紀にわが国に渡来し, 以後地域, 時代の文化の影響を受け, 成分・組成が変化する漆の樹液を使いこなしした極限の技と思われる日本の漆工を通じ, 漆の耐

久性の本質がコアセル型のマイクロゲルの充填構造にあることを簡単に紹介したい²⁾。

日本の漆工

6 月から 10 月下旬にかけ, 4-5 日の間隔で 7-10 年生育した漆の木に傷をつけ浸出する樹液を直ちに掻きとる。収量は 130-160g/木 (太子), 200g/木 (浄法寺, 岩手) で, 樹液の性質が採取時期により異なるので, 使用目的により単独あるいはブレンドして使う (採取した樹液から異物を除いたものを JIS では生 (き) 漆と定義している)。

JIS K5950 により漆の成分は, 生漆のアルコールの可溶分がウルシオール, アルコール不溶分かつ水可溶分がゴム質, アルコールおよび水不溶分が含窒素物に分類されている。

生漆は (水/油) 型のエマルジョンで, ウルシオール (55-65%) に糖蛋白 (2-3%) が溶け油相を, ゴム質 (6-7%) は水 (20-25%) に溶け水相を作る。銅蛋白酵素ラッカーゼ (1%) は両相に分配している。生漆は蓋のない木槽に浅く入れ, 攪拌器で常温, ついで酵素失活を避け 45°C 以下で約 5 h 攪拌し, 含水 3% の黒目漆を作る。漆塗りは下塗, 中塗, 上塗を行い, 乾燥は相対湿度 (RH) 70-80%, 20-25°C のむろの中に一夜放置す

〔氏名〕 くまのたに じゅう
〔現職〕 東京大学および愛媛大学名誉教授
〔趣味〕 旅, 人との語り
〔経歴〕 1981 年より毎年開催される有機塗膜—科学・技術国際会議 (アテネ) 日本代表, 1984 年より N.Y. 州立大学高分子材料ショートコースのコーディネーター, ネットワークポリマー, Progr. Org. Coatings の編集委員

平成 9.9.18 受理

Durable Oriental Lacquer (Urushi) -A self-surface renewable coating through efflorescence in degradation of the core-shell type microgel densely packed lacquer.

Ju KUMANOTANI

(自宅) 調布市下石原 3-16-3

る。上塗りの一つ蠟色仕上(後述)は耐久性あり, 鮮映性の高い光沢面を出す。漆樹液の採取, 含水約3%の黒目漆作り, 蠟色仕上げが日本伝統漆工の特徴で, 耐久性, 艶と深い関わりがある。

R. vernicifera の樹液の成分

漆の化学は近代化学と共に始まり, 国内外の先達により研究が行われた。

石松はJISの基礎を作った³⁾。吉田は漆の乾燥に与る酸化還元酵素ラッカーゼの発見者である⁴⁾。中村がラッカーゼを分離精製し, その分子特性を明らかにした。分子量120000, 1分子当たり4コのCuを結合し, o-, p-位にOH, -NH₂を置換するベンゼン誘導体を酸化し, ハイドロキノンについてEq. 1-3が成立する⁵⁾。また糖質/蛋白質の比は45/55 (w/w) である⁶⁾。

この関係はカテコールの3あるいは4位にC₁-C₄の

アルキル基を置換したカテコール誘導体についても成立する⁷⁾。

銅酵素が体内の過酸化水素の分解に与えることが見い

図-1 樹液, *R. vernicifera* のフェノール脂質
(数字は日本産漆のウルシオール分の分析結果, 数字の無いのは中国のウルシオールの分析結果で武漢大学杜予民教授からの私信)

図-2 *R. vernicifera* の酸性多糖の構造

出されてからラッカーゼの研究は多い。また JIS のゴム質には銅蛋白酵素であるラッカーゼの他ステラシアニン⁸⁾、ペルオキダーゼ⁹⁾、単糖、オリゴ糖、多糖が含まれており、含窒素物は糖蛋白からなりたっていることを明らかにした。

ウルシオール (図-1) ^{1a, 10)} はオレフィン数 0-3 コを有する直鎖 C15 の置換基をカテコールの 3 の位置に有する化合物の混合物の総称で、その骨核は真島¹¹⁾が決定した。ウルシオール分にはウルシオールの他 10-20% のそのオリゴマーを含む。中国の漆には色々なフェノール脂質が混在する。側鎖にはシス¹²⁾の他トランス-オレフィン¹⁰⁾を含む。

JIS のゴム質には蛋白質、また単糖、オリゴ糖と共に酸性多糖 (その比 2 : 8) の Ca, Mg, Na (3 : 2 : 1) 塩を含んでいる。酸性多糖の構造を図-2 に示す¹³⁾。 β -Galp- (1 $\rightarrow$ 3) 単位が連結したモバイルな主鎖に (6 $\rightarrow$ 1) β -Galp 単位が数多く分枝し、その枝には β -Galp- (1 $\rightarrow$ 3) 単位が分枝している。また非還元末端基として 4- β -GlcA (1 $\rightarrow$ 6) が結合している。また水系の GPC では分子量 84000, 27000 の 2 つのフラクションに分別できる。分子は極めて柔かで、分枝しているが固体状態では繊維、ロードおよび樹枝状を示し、生漆膜中ではマルテゼクロス模様を示す。

含窒素物は、¹³C NMR, FT-IR, 構成アミノ酸、糖質の分析により、糖蛋白からなり、糖 : 蛋白は 10 : 90 (重量比) である。2 段で加水分解し、糖質と蛋白の成分を得、それぞれの構成成分を分析した。また分子量は DBS の存在下 2-メルカプトエタノールで還元後、電気泳動法で分子量を決定した。- (7800) n-S-S (n=1-2 が主) である。化学構造は決定されていない¹⁴⁾。

漆は親水性 (多糖、酵素類)、親油性 (ウルシオール) および両媒性 (糖蛋白質) の物質系から成立っている。

ウルシオールの反応

ウルシオールの重合については真島はウルシオールは下記のようにキノイド化合物を経て、また不飽和側鎖の自動酸化により重合することを示唆した¹⁵⁾。Eq. 1-3 からカテコール核のラッカーゼによる酸化によりセミキ

図-3 分離したウルシオールのダイマー誘導体

ノンラジカルが生成し、その不均化反応によりウルシオールキノンを生成する。セミキノンラジカルの 2 分子カップリングによりダイマーを生成し、異性体によっては再酸化されジベンゾフラン誘導体を生成することは、フェノールの酸化カップリング反応でよく知られている¹⁶⁾。従って塗膜形成はウルシオールのラッカーゼと空気による酸化反応およびそれらの交差反応により重合が進むと考えた。

天然物の自然の摂理の理解には、正しい実験データが必要である。ウルシオールダイマーの分離に務め約 20 年の月日が流れた。1968 年に漆から、またモデル反応物から分別法、薄層クロマト法でそれぞれダイマーの 1 コを分離できた^{17), 18)}。SLC の進歩の中で研究室の 3

図-4 ウルシオールダイマー生成機構

μ mゲルの効率的充填法の開発により¹⁹⁾, 分離が著しく進み約20数コクの2量体の分離に成功しIR, NMR, EI-MS法などで構造を決定した²⁰⁾(図-3)。分離に当りO-メチル化, ヒドラジン還元を行い酸化に安定なダイマーとして分離した。図-3から予想した核間のカップリング(D1など)およびジベンゾフラン化合物(E1, 2など)の他, キノンと不飽和側鎖の脱水素カップリング生成物(C系列), それらの側鎖に水酸基を有する化合物を得た(B1, 2などでR'置換体)。

トリエン側鎖のアルダーディールス反応²¹⁾により2量化すると報告されているが, われわれの実験では分離されなかった(図-4をみよ)。1968年に分離した対称型のウルシオールダイマーは試薬による酸化では生成しないことが知られている。生物の代謝系のモデル反応の選択は容易でない。

さてウルシオールの酸化で生成するセミキノラジカルは, 漆液中では有機ラジカルの単調なシグナルを示すのみで, セミキノラジカルのハイパーファインのスペクトルを得ることはできなかった。

分離したダイマーの生成機構を考えるにあたり, ウル

シオールから誘導されるセミキノラジカル, フェノオキサイドアニオン, ウルシオールキノンなどの分子軌道エネルギーの計算, 反応中間体の親電子性, 親核性, ラジカル試薬に対するフロンティア反応性指数, セミキノン中のスピン電子密度を求め, 各ダイマー生成の機構を検討した²⁰⁾。

その結果生成したセミキノラジカルはウルシオール核を攻撃してダイマーを生成すると結論した。

漆中ではウルシオールキノンを確認することは至難である。しかしウルシオール(あるいはそのモデル化合物)ーラッカーゼー水の系では検知は可能だが, 4-tert-Butyl catecholから誘導されるo-ベンゾキノンを除き分離は成功しなかった¹⁸⁾。

4-tert-Butyl catecholから誘導されるo-ベンゾキノンは安定で, トリエンを有するウルシオールジメチルエーテルとの反応では, 図-4のC-C型(4)と共にC-O型(11)のカップリング生成物を与える。この結果から漆中でのウルシオールキノンの生成を提案した。しかしモデル反応ではC-O/C-Cの生成比が82/18でC-Oカップリングの生成が多く, 漆中では圧倒的にC-Cカップリング生成物が多いと対象的である²²⁾。

またp-tert-Butyl catecholのフェリシアン化カリによる1電子酸化を蔗糖, $MgCl_2$, $CaCl_2$ 等の存在下に行い, C-C, C-Oカップリングの生成比がこれらの添加物により著しく異なり, 特に蔗糖の影響が大で, 無添加の1/1に対しC-C/C-O=62/7であった²³⁾。

またトリエン側鎖ウルシオールのジメチルエーテルとp-tertブチルO-キノンの反応速度は用いた溶剤の極性効果を受け, キノンによるトリエン間のメチレン基からH-の引き抜き, それに伴う共役化とカップリングを行う事を再確認した²⁴⁾。その際トリエンとキノン化合物の重なりによる電荷移動錯体の形成が考えられる²⁵⁾。

以上の結果からウルシオールの反応は共存する多糖あるいは糖蛋白とセミキノラジカルとの水素結合形成に伴う反応に対する立体効果, 漆中に含まれる金属イオン(鉄, 亜鉛, マグネシウムなど)との錯体形成(図-4をみよ)に伴うスピン電子分布がセミキノンの反応性に影響を与える²⁶⁾と考えられる。これらの事は漆中の水分量, また乾燥時の湿度, 膜厚等によりウルシオールの反応生成物分布を異に示すものである。その例を次に示した²⁵⁾。

図-5²⁷⁾に漆塗膜の表面からの深さによりFT-IRの吸収スペクトルが異なることを示した。990 cm^{-1} は図-4

図-5 入射角 69°, 45°における黒目漆膜 (25°, RH80%で乾燥し1ヵ月経過したもの) 表層の FTIR ATR スペクトル変化

の化合物 4 あるいは 11 の共約トリエンの、また 860 cm^{-1} の吸収はカテコール核のカップリングに基づく図-4の5あるいは6の化合物の C-H 面外振動の吸収である。薄い層 (入射角 69°) のスペクトルには 1580, 1550 cm^{-1} 等のアミドバンドが、入射角 45° のスペクトルには 1070 cm^{-1} の多糖の $\nu_{\text{C-O-C}}$ の強い吸収がみられる。このようなスペクトルの違いは多糖、糖蛋白によるウルシオール反応性の違いを示すもので、その理由を次のように考えている。Eq. 1-3 の反応により漆膜は表面から乾燥する。その後続反応では、Eq. 3 の反応によるラッカーゼの再生が必要で、その際水が生成する。しかし水は表面の固体膜により大気中への蒸発を妨げられ、水分は表層に濃縮され、その結果親水性の多糖や糖蛋白が濃縮され、既述したようにこれらの成分がウルシオールの反応性に影響を及ぼす。表層には界面エネルギーのより小さいウルシオール分が糖蛋白と、その下層では多糖が局在化し、反応に与っている。

図-6 25°, RH50-80%で乾燥した黒目漆膜の3ヵ月後の表層の FTIR ATR (入射角 45°) スペクトルの湿度による影響

図-7 生漆から分離された側鎖に水酸基を有するウルシオール誘導体

乾燥時のむろ中の湿度 (RH) と表面構造 (入射角 45°) の関係を図-6 に示した²⁸⁾。RH80%では 1120 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} (ジベンゾフラン型の $\nu_{\text{C-O-C}}$) は強く、RH70-50%では小さくなる。この構造は図-4の化合物 4, 11 と比べると硬い分子で表面層を硬くしている。一方、漆を塗布したガラスの面の FT-IR ATR スペクトルは湿度には無関係に図-5 の RH50%類似のスペクトルを示した。これらの結果はむろの湿度が表面のウルシオールの反応性に影響を与えることを明瞭に示した結果である。

生漆では不均一な多糖や糖蛋白の分布をしている事は明瞭で、従って乾燥した膜全体にわたり、重合したウルシオール結合したタイプの分布が異なることが予想されるが、厚み $10\mu\text{m}$ の生漆膜の FT-IR による 100 ポイントについてマッピングを行い、結合タイプに関係のある吸収の吸光度比 $990/860\text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ について求めると 4.37/6.82 で、膜でのウルシオール結合の不均一性を確認できた²⁹⁾。

炭化水素、オレフィンの自動酸化、高分子の酸化劣化についての報文は数多い。漆については漆の黒目過程で、酢酸、プロピオン酸を生成すること³⁰⁾、また生漆から水酸基を有するウルシオール誘導体の生成が確認され(図-7)³¹⁾、側鎖オレフィンの自動酸化反応の寄与は明らかである。

黒目漆から分離したウルシオールダイマー、トリマー、それ以上の分子量のオリゴマーの IR スペクトルには図-4 の 4, 11 に基づくトリエンの吸収の他、分子量の増加に従い、ケトンやカルボン酸基の $>\text{C}=\text{O}$ の吸収が 1710, 1720 cm^{-1} にみられる。漆液中でウルシオール不飽和側鎖が乾性油類似の反応を行うとすれば生成するヒドロパーオキシドが共存する鉄イオン、ペルオキシダーゼにより分解が促進され、カテコール核と反応してセスキノンラジカルと不飽和アルコールを生成し、また側鎖がヒドロパーオキシドの生成をへて C-C, あるいは C-O の結合を生成する可能性はある³²⁾。

図-4 にウルシオール 2 量化反応のスキームをまとめた。これらのダイマーはウルシオールと同じように酸化され、さらに重合を進めると考えられる。

ラッカーゼの Cu^{++} はウルシオールを酸化し Cu^+ に還元されるが、速やかに大気中の酸素により酸化されラッカーゼは活性を還元する。ラッカーゼは高分子触媒で、その動きは反応系で分子運動を許す水分量や系のガラス転移温度と関係がある。一方大気中では成膜後も酸素酸化による含酸素基の導入、架橋、分解等の反応が続けられよう(その例は図-10 にみられる生漆膜の動的粘弾性変化)。

漆の耐久性

1000 年におよぶ耐久性をどのように実証するかは最初の興味であった。塗料物性の基礎を築かれた故井上幸彦教授に固体構造を鋭敏に反映する振れ振動法の手ほどきを受け、約 3 年間剛性率、対数減衰率を $-60^\circ\text{C} \sim +120^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。結論は (i) 生漆膜は空気酸化を受け架橋反応が進む (ii) 黒目漆膜は酸化され難い

図-8 17 年後の日本の生漆 J (S, 17), 黒目漆 J (L, 17) 膜の動的粘弾性スペクトル (11Hz)

図-9 生漆膜の 2 相構造, ←の球の径, $10\mu\text{m}$

のである³³⁾。16 年後パイロンを用い貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の温度依存性 ($-150^\circ\text{C} \sim +200^\circ\text{C}$) を測定し、この事実を再確認した。生漆膜は黒目漆膜より 50°C 以上の温度域で著しく高い E' 値を示し、 α , α' の二つの分散を示した(図-8^{34a)})。直感的に、生漆膜はエマルジョンの姿を反映した重合ウルシオールと糖蛋白の相に水相から析出したゴム質粒子が分散した海-島構造で(図-9^{34a)})、化学的に酸化されやすいカテコール核と不飽和側鎖を有するウルシオール重合体が 17 年間に酸化重合した結果であると考えた。その証明のため新しく生漆膜を作り 18 か月間の変化を測定

図-10 生漆膜の動的粘弾性スペクトル (11Hz) の経時変化、○ 1, ○ 3, ● 4, ○ 7.6, ○ 18 ヶ月

した(図-10^{34a})。明らかに経時と共に E' , E''_{max} は高温側に移動し、 E'' の単分散は 18 ヶ月後 α , α' 分散を示した³⁴⁾。

一方、黒目漆膜は(図-11^{34b}) 3 年, 17 年経過後同一の E'' , E' の温度依存性を示し、黒目漆膜は 17 年間粘弾性的に構造変化はないと結論した。この事実は 1000 年の漆の耐久性に通じるものであろう。

生漆と黒目漆の膜は同一の樹液から作られ、異なる変化を示した。この事実は膜のモルフォロジー差に基づくと考えた。

黒目漆膜断面の電子顕微鏡写真図-12^{1a})には 0.1μ の大きさの粒子が美事に緻密に充填し、 $1-2\mu$ のゴム質粒子が点在しその周辺は空隙である。図-12 を図-13 に図視化した³⁵⁾。微粒子は多糖-糖蛋白-ウルシオール錯体がウルシオールの重合体を内包する、コアセル構造を作り、セルが高い酸素バリアをつくり酸素の拡散を防止し、ウルシオール重合体の酸化を抑制する。また E'' の比較的単一に近いピークが単調、均一な分子緩和を示す粒子構造を支持している。

図-7 の α , α' 分散の活性化エネルギーを求めた結果、黒目漆膜の α 分散の活性化エネルギー (77-79

図-11 3 年 J (L, 3), 17 年 J (L, 17) 後の黒目漆膜 (*R. vernicifera*) の動的粘弾性スペクトル (11Hz)

図-12 エッチングした黒目漆膜断面の SEM 写真

Kcal/mol) は生漆の α , α' 分散 (47-36 Kcal/mol) より著しく大でウルシオール分が多糖、糖蛋白などと強く相互作用していることが分る³⁶⁾。

蠟色仕上げについて述べる。ガラス板上で乾燥した漆

固体膜 (70-80 μm の厚み) 表面の平滑性を測定した (図-14²⁹⁾)。生漆膜では分散する多くのゴム質 (<10 μm) が表面の凹凸を作り光沢を減少し、黒目漆膜は平滑で高い光沢を示すが、図-12 でみられる1-2 μm の大きさのゴム質粒子の混在により表面の光沢を減少する。蝟色仕上では表面を研いで平滑にする。その際表面層に混在するゴム質粒子は抜け出て凹部を生成する。その面に生漆を擦り込み乾燥する。次第により細かい目の炭、 TiO_2 (+油) などで研ぎあるいは磨き、生漆を擦り込んで乾燥する。この“繰り返し”は品質により10回に及ぶという。この工程で塗られる漆の厚みが薄く、“繰り返し”が多いほど、最終製品の漆塗膜は欠陥少なく緻密な構造を作る。表-1 にアクリル板に漆塗りを行い、蝟色仕上げをし13年を経た漆塗膜表面の光沢、ESCA、表

面の自由エネルギー等の測定結果を示す。表面酸化は多少進んでいるが、酸化分解は生じていないこと、また高い光沢と鮮映性を有し、FTIR ATR でも $>\text{C}=\text{O}$ の吸収は極めて小さいことが明らかになった³⁷⁾。

漆の耐久性—風化

漆塗膜は屋外暴露の際、光沢を減じた表面のから拭きなどで光沢を回復するが、遂には漆膜は消失し基盤が現れる—風化現象がよく知られている。根津神社本殿の回廊は漆塗膜が薄くなった感じだが美事な光沢を示してい

図-13 図-12を図視化した風化モデル

図-14 漆膜の平滑性

表-1 10年以上を経たいろいろ仕上げをした漆膜の表面光沢、ESCA、表面エネルギー

工程 (日付け*)	Gloss		ESCA (atomic%)				Surface Tension(mN/m)	
	20°	60°	O	N	C	S	γ^d	γ^p
1. 呂色うるし (2/9)	29.3	73.0	24.47	2.49	71.06	0.95	30.61	17.28
2. 炭研ぎ (6/9)	9.5	39.9	23.83	2.21	73.06	0.89	30.69	11.69
3. 呂色炭とぎ (6/9)	10.2	52.1	25.66	1.93	71.29	1.10	30.95	9.53
4. 胴ずり (6/9)	36.5	77.1	27.85	1.70	69.75	0.69	30.16	5.26
5. すりうるし (6/9)	11.5	55.6	20.63	2.40	76.27	0.73	29.54	11.51
6. 磨き (TiO_2) (6/9)	78.2	90.3	22.70	2.14	74.42	0.89	29.57	13.98
7. すりうるし (7/9)	56.1	82.9	21.09	2.09	75.94	0.66	29.31	13.49
8. 磨き (TiO_2) (8/9)	80.7	91.7	21.81	1.88	75.64	0.66	29.3	13.49
9. すりうるし (8/9)	74.3	89.2	19.02	2.18	77.93	0.85	29.62	12.46
10. 磨き (TiO_2) (9/9)	81.9	90.3					29.73	11.70
11. 仕上がり (9/9)	82.7	91.2	18.92	1.77	78.60	0.68	30.22	14.71

* 2/9 : 9月2日

る。毎日乾燥した布巾でふき掃除をしておられるとのこと。

この風化による劣化現象は図-13 からよく説明される。屋外暴露で主にウルシオールから作られる表面層が光化学的劣化をへて除去されると、横並びの第一列の粒子が平滑な面を形成する。次に第一列の粒子を縫合しているウルシオール分が光化学的劣化を受けると第一列の粒子が除去され（あるいは拭き取る）と第二列の粒子が新しい光沢面を作る。その意味で漆は自己再生型の塗料で、光沢を保ちながら、層が薄くなり、遂には基盤が現れる。然し図-12 に示される $1-2\mu$ の多糖粒子が劣化に伴い表面に出現し光沢を減じる。屋内でも蛍光灯下で同一現象が起こるが、蠟色仕上げにより修復できる。原因になるゴム質を総て錯体に変換できれば、蠟色仕上げは不要で、常に高い光沢を保つ風化劣化型の漆になるはず。また長きにわたり作られた蠟色仕上げの技術を見れば、欠陥の多い漆膜を形成するため紫外線照射による分解により、多糖粒子は放出され、一層光沢を損失する。

固体膜では側鎖中のモノ、ジ、トリオレフィンが酸素により酸化されるとすれば、パーオキサイドをへて架橋、分解反応を行うと推測されるが、多糖や蛋白とウルシオール重合物との相互作用を考えると、反応は複雑であろう。

生漆の大气中での酸化では膜中の共役トリエンの吸収 (990cm^{-1}) が減少すると $>\text{C}=\text{O}$ 基の吸収が現れる^{34a) b) 38)}。また酸素に対しては、化学的にウルシオール、蛋白などが糖質より酸化されやすいと考えられる。カテコールやフェノール核の $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, $1260-1280\text{cm}^{-1}$ の吸収は空気酸化で減少し $1000-1100\text{cm}^{-1}$ の吸収が幅広く現れる。これはエーテル（脂肪族、芳香族）、アルコールなどの $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ であるがそれを分離するのは難しい。図-10 で生漆膜では 18 ヶ月後 α' ピークが α ピークより高温域に現れ、また 10 年を経た塗膜（KBr 錠剤法）に鋭い吸収が 1080cm^{-1} に現れるがそれぞれのピークの活性化エネルギーの大きさ、 α' ピークが α ピークより高温に現れるので、それを側鎖と生成するフェノールエーテルに帰属したが、IR や ESCA 測定の結果からフェノールエーテル生成が報告されている³⁹⁾。ウルシオールのオリゴマーは $230-320\text{nm}$ に光吸収を示す。また蛋白中の O-メチルチロシンは 280nm に光吸収を示すので、光による劣化は化学的には避けられないが、風化現象による自己再生の仕組みで防御してい

る。

ラジカル連鎖により進む劣化反応を停止するカテコールおよびフェノール核の酸化防御の化学的機能も忘れてはならない。

漆の鑑識と関連し、漆の劣化状態について、上記の漆膜の構造を踏まえ、国内は勿論、ドイツのグループと共に、2200 年以前に遡り試料を検討しているが、古くても漆として意外に変化しないもの、またウルシオール分が劣化消失し、多糖、糖蛋白が残っているものなどさまざまである。それは既に述べた漆膜の不均一構造と置かれている環境の相違を考慮すればうなずけよう。

多糖—糖蛋白—ウルシオール錯体の生成

錯体が多糖、糖蛋白、ウルシオールから生成するとすればその前駆物質が黒目の工程でできているはずである。なぜなら多糖、糖蛋白は高分子で、これらの成分の強い相互作用（例えば水素結合）、分子量効果を考えると乾燥時の秩序ある拡散は考え難い。動的粘弾性の測定（角周波数, $0.1-1000\text{rad/sec}$ ）の結果から生漆はエマルジョン特有の挙動を示し、黒目漆液は低周波数域ではニュートン流動を、高周波数領域では粘稠な溶媒中に自由な分子運動が阻害された内部粘性が重要になる系の挙動であると結論したのは 1980 年のことである⁴⁰⁾。最近多糖—糖蛋白—ウルシオール錯体の凝集物の分離に成功した。またこれらの錯体の濃度を異にする黒目漆について動的粘弾性を測定し、錯体が粘稠な糖蛋白—ウルシ

図-15 生漆の黒目工程での水分、粘度変化

図-16 生漆の黒目工程での含水率とチキソトロピー指数の関係化

オール媒体に分散していると解釈した⁴¹⁾。

生漆の黒目工程の含水量、粘度と乾燥性の関係を図-15⁴²⁾に示す。粘度は水の蒸発に伴い減少し、含水率約10%で上昇する。水の蒸発に伴い水滴より析出したゴム質はウルシオール相中の糖蛋白と会合しウルシオールを巻き込んで錯体を作る。含水10%付近でW/O型のエマルジョンは錯体、ゴム質が油相に分散した分散系に移転する。更に水分が減少すると本来ウルシオール相に溶解していた糖蛋白が錯体から解離してウルシオール相に移行し、高分子効果で粘度を上昇すると解釈した⁴³⁾。

江頭らは黒目の工程⁴⁴⁾で(図-16)チキソトロピー指数が含水率により変化し、10%付近で急変し、3%では無視できることを見出した。この結果は含水10%付近で起きる相変換や上述の黒目での膨潤ゲル生成の概念の裏づけに良い対応を示している。

1983年当時、多糖と糖蛋白による錯体の生成が図-9の微粒子生成の立役者と考えていた。その後 E. Haslam 教授を英国の Sheffield 大学に訪問し糖蛋白の役割に強い支持を得たが、生漆固体膜にも0.1μ程度の粒子の充填構造が明瞭にみられるので(図-17)、多糖との錯体生成やコアセル型のミクロゲルの生成では漆中の糖蛋白の役割が極めて重要であることを確信した。

従って黒目の過程では、水の蒸発、水滴の細分化、ウルシオールの酵素、空気酸化による重合、糖蛋白とウルシオールの反応⁴⁵⁾、多糖-糖蛋白-ウルシオール錯体とそのウルシオール分で膨潤したゲル状物が生成する。

漆の本質は生成する多糖-糖蛋白-ウルシオール錯体であり、なぜゴム質粒子が総て錯体形成に預からないか？単純な成分・組成の問題か？今後の課題であるが、蠟色

図-17 エッチングした生漆膜断面の SEM 写真：大きい空洞は多糖のぬけた空孔、図-12に対応した粒子充填構造がみられる。

仕上げを作り上げた技の素晴らしさに驚嘆した。

漆の水

漆膜は親水性の多糖を約10%含んでいる。高分子マトリクス中の水分は一般にガラス転移温度を低下し、酸化劣化を促進する。漆膜には1-3%の水分が含まれるが、自由水はなく、強くマトリクスに拘束されていることがパルス NMR によるスピン-スピン緩和時間(14 ms)の測定により分かった⁴⁶⁾。水分3%は漆の乾燥のため必要という。何故？酸化還元におけるラッカーゼの電子移動のメディアなどいろいろなストーリーが考えられる。

21世紀への提言

漆は100%ソリッドで、無溶剤塗料である。常温で硬化し、人の感性を有し、光沢、鮮映性、屋外では風化により、光沢を自己再生する耐久性を示す。屋内の耐久性は特に優れ省エネ、省資源型の塗料である。しかし漆原料の生産性は低い。ウルシオール合成の著書、報告⁴⁷⁾があり、ペルオキシダーゼ⁴⁸⁾、ラッカーゼ⁴⁸⁾、⁴⁹⁾などが製造されている。また多糖はベトナム、台湾の漆に多く含まれ、糖蛋白はタイ、ミャンマーの漆樹液に多いことは周知のこと。南方の植物の成長は早く、多糖、糖蛋白の供給源として期待できる。また漆の木への遺伝子操作も未知のこと。合成ウルシオール、酵素を応用し、新しい

ブレンド技術により多糖—糖蛋白—ウルシオール錯体形成による本質的な漆塗料の開発は、自然、環境と共存できる科学技術である。Japan には漆の意味があり、その実現は技術国日本のアジアの一員としての使命ではないか。

21 世紀は人口増加と共に、資源枯渇の時代である。漆を芸術品に閉じ込めてはならない。アジアの漆塗りの生活の道具の歴史は長い。時代や生活文化に対応した新しくデザインされた漆ぬりの生活道具は世界に発信できる最高の道具である。世界の人が絶賛する漆の文化と科学の国際会議を日本で開催予定である。皆様のご支援をお願いする。

文 献

- 1) a) 熊野谿従：第 13 回三菱財団報告書，p. 182-3；
b) Y. Du, Y. Yamuchi, R. Oshima, J. Kumanotani, T. Miyakoshi : *Phytochemistry*, **25**, 221 (1985)；c) 文献 10.
- 2) 興味のある方は次の著者の総説をご覧下さい：化学と教育，**36**, 233 (1988)；日本接着協会，**25**, 360 (1989)；*JASCO Report*, **33**, No. 2 (1991)；顔料，**41**, 13 (1997).
- 3) S. Ishimatsu : *Memoir, Series III*, **7**, 249 (1982).
- 4) H. Yoshida : *J. Chem. Soc.*, **43**, 472 (1883).
- 5) T. Nakamura : *Biochim. Biophys. Acta*, **30**, 44 (1958).
- 6) B. Rheinhammar : *Biochim. Biophys. Acta*, **205**, 35 (1970).
- 7) T. Kato, A. Hikosaka and J. Kumanotani : *J. Polym. Sci., Part C*, **23**, 519 (1969).
- 8) J. Peisach, W. G. Levine, W. E. Blumberg, *J. Bio. Chem.*, **242**, 2847 (1967).
- 9) S. Suzuki, T. Yoshimura, T. Sakurai : *J. Inorg. Biochem.*, **44**, 267 (1991).
- 10) Y. Yamauchi, R. Oshima, J. Kumanotani : *J. Chromatogr.*, **243**, 71 (1982).
- 11) R. Majima : *Ber.* **51**, 172, 191, 215 (1922).
- 12) S. F. Smyes, C. R. Dawson : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2959 (1954).
- 13) R. Oshima, J. Kumanotani : *Carbohydr. Research*, **127**, 43 (1984).
- 14) a) 熊野谿従，古文化財に関する保存科学と人文・自然科学，文部省特定研究「古文化財」（昭和 59 年）p. 69-73；b) J. Kumanotani, K. Inoue, L. W. Chen : *PMSE*, **13**, 163 (1985)；c) J. Kumanotani : *Prog. Org. Coatings*, **26**, 171 (1996).
- 15) 真島利行先生遺稿と追憶（1970），p. 87（代表者 赤堀二郎），東京化学同人.
- 16) H. Musso : "Oxidative Coupling of Phenols" W. L. Taylor, A. R. Battery, eds, Marcel Dekker, N. Y., 1967, p1-94.
- 17) T. Kato and J. Kumanotani : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2375 (1969).
- 18) J. Kumanotani, T. Kato, A. Hikosaka : *J. Polym. Sci., Part C*, **23**, 519 (1969).
- 19) Y. Yamauchi, J. Kumanotani : *J. Chromatogr.*, **210**, 512 (1981).
- 20) R. Oshima, Y. Yamauchi, C. Watanabe, J. Kumanotani : *J. Org. Chem.*, **50**, 2613 (1985).
- 21) J. H. P. Tyman and A. J. Mathews : *J. Chromatogr.*, **235**, 71 (1982).
- 22) M. Takada, Y. Yamauchi, J. Kumanotani, M. Seno : *J. Org. Chem.*, **53**, 3073, 1988.
- 23) 小川但：愛媛大学修士論文（1988）：J. Kumanotani : *PMSE*, **57**, 280 (1988).
- 24) T. Kato, J. Kumanotani, IUPAC, Inter. Symp. Macromol. Chemistry, Budapest, Hungary, Reprint V, 105 : J. Kumanotani : *Macromol. Chem.* **179**, 47 (1969).
- 25) H. Iida, T. Nogami, T. Sawada, N. Noguchi, K. Yamada : *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2475 (1971).
- 26) B. Lalyanaraman, C. C. Felix, R. C. Sealy : *Environ. Health Perspect*, **64**, 185 (1985).
- 27) a) 文献 14a；b) J. Kumanotani, Tanaka, M. Matusi : *Proceedings* **10**, Advances in Organic Coatings, Sci. & Tech. Series, Technomic Publishing Co. (1988), p108.
- 28) a) *Jasco Report*, **33**, 15 (1991)；b) J. Kumanotani, F. Kaneuchi : 6th International Conference of Crosslinked Polymers (Noordwijk, Holland, June 3-5, 1992).
- 29) J. Kumanotani : *Proceedings, International Conference On Oriental Lacquer*, Fuzhou, China, 1993, p61.
- 30) 宮腰哲夫氏からの私信.
- 31) 蜷川彰，畑篤：高岡短期大学紀要，**5**, 1 (1994).
- 32) W. J. Muizebelt, M. W. F. Nielen : International Conference of Organic Coatings, Athens (1996), Poster (Oxidative Crosslinking of Fatty Acids Studied with Mass Spectrometry).
- 33) T. Kuwata, J. Kumanotani, S. Kazama : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34** (11) 1678 (1961).
- 34) a) 熊野谿従：自然科学の手法による遺跡古文化等の研究，文部省特定研究—古文化財（1980），p. 610-620；b) J. Kumanotani : *Fatipec XIII Cannes (France)*, 360 (1976)；c) J. Kumanotani, M. Achiwa, K. Adachi : Pro-

- ceedings of 2nd *ISCRP* 2, 51 (1980) :
- 35) 熊野谿従 : 顔料, **41**, 17 (1997).
- 36) a) J. Kumanotani : *Organic Coatings*, **5**, 242 (1983) : b) 阿知和宗男 : 中央大学百周年記念集 1985, p575.
- 37) J. Kumanotani : International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property-Conservation of Urushi Objects (1993), p187.
- 38) 加藤隆 : 東京大学工学系大学院, 博士課程論文 (1969) : 文献 34b : 見城敏子 : 色材, **46**, 420 (1973).
- 39) T. Ogawa, T. Yabu, M. Sakamoto : Proceedings, International Conference on Oriental Lacquer, Fuzhou, China, 1993, p83.
- 40) 甘利武利, 熊野谿従, 阿知和宗男 : 色材, **53**, 629 (1980).
- 41) M. Achiwa, C. Jin, H. Kaminaga, and J. Kumanotani : NET WORK, P 2, Doorn, Netherlands, Nov., 1996.
- 42) 江頭俊郎, 坂本誠, 市川太刀雄 : 石川工業試験場報告, **38**, 29 (1990).
- 43) 熊野谿従 : 塗装工学, **26**, 19 (1991).
- 44) T. Egashira, T. Ichikawa, M. Sakamoto, T. Ogawa, J. Kumanotani : Proceedings of International Symp. on Oriental Lacquers, 1993, p113.
- 45) 黒目漆から分離した含窒素物が 50% の頻度であったが, IR 分析でウルシオールに結合しているのがみられた。またキノンをへて多糖とウルシオールの反応も考えられる。
- 46) 文献 14 の a : J. Kumanotani, K. Inoue, M. Achiwa, and L. W. Chen : *PMSE (ACS)*, **13** 163 (1985) ; C. E. Carraher, Jr. and L. H. Sperling (eds) : *Renewable Resource Materials*, Plenum, New York, 1986, p 163.
- 47) *Synthetic and Natural Phenols*, J. H. P. Tyman, Elsevier, Amsterdam. 1996 : M. V. Sargent, p49 : T. Miyakoshi, p65, Proceedings of International Symp. on Oriental Lacquers, 1993.
- 48) 市販品あり。
- 49) Y. Oda, K. Adachi, I. Iita, M. Ito, H. Igarashi : *Agroc. Biol. Chem.*, **55**, 1393 (1991).

謝 辞

この研究の主たる部分は東京大学工学部, および東京大学生産技術研究所, また一部は愛媛大学工学部で行った。その間数多くの共同研究者の協力をえ, 討論を頂いた。また研究費の多くは文部省科研費の他, 三菱財団より受けた。併せて深甚の謝意を表し, 感謝致します。