

# 黒色漆膜の変色問題に関する基礎的研究

## —鉄と反応させた黒漆の紫外線照射に伴う表面変化—

神谷 嘉美<sup>\*1)</sup> 西村 信司<sup>\*2)</sup>

### Basic study on issue of change of color of the black lacquer film - Surface change due to the ultraviolet irradiation of the reacted black lacquer with iron -

Yoshimi Kamiya<sup>\*1)</sup>, Shinji Nishimura<sup>\*2)</sup>

Oriental lacquer, called urushi, is a natural polymer that has been in use since ancient times. Recent studies have made it clear that oriental lacquer films are weak against ultraviolet irradiation and that exposure to ultraviolet rays light could cause these films to deteriorate (e.g. flaking, loss in gloss, dulling, or cracking might occur). There are many research data of ultraviolet irradiation using samples of a glass plate coated with a single lacquer coating film. Therefore, the influence of ultraviolet irradiation was verified by the change in surface profile of the polished black lacquer film under the assumption that real lacquer ware had a four-layer structures. The purpose of this study is determine the mechanism behind the complicated deterioration phenomenon of the natural polymer.

キーワード：黒漆, 紫外線照射, 劣化

Keywords : Black lacquer, Ultraviolet irradiation, Deterioration

## 1. はじめに

漆はアジア地域に育成する漆樹より採取される樹液であり, 高い耐水性や耐薬品性などの特徴を持つ天然高分子化合物の一つである。漆のもつ独特の質感や防錆性などから, 我が国では日常品, 武具・仏具, 建造物などの塗装や接着剤として, 古来より広く用いられてきた。実用塗料としての長い歴史は, 数多く伝世する漆文化財や出土品が示しており, 日本で最古のものは土壌のC14分析の結果から約9000年前と判定された朱漆塗り遺物と言われている。しかしながら優れた耐久性の一方で, 紫外線に曝されると天然材料ゆえに非常に弱く, 光沢の低下や変色, 白化現象等を生じてしまう。合成塗料と比べて漆膜は複雑な三次元網目構造を成し, 劣化機構は複雑である事が指摘される<sup>(1)</sup>。だが, 一度塗膜を形成すると有機溶媒に不溶となるため分析手法は限定的で, 未だ塗膜構造や劣化機構の詳細は解明されていない。

一方「漆黒」という語に象徴される黒色の漆は, 17世紀以降のヨーロッパで王侯貴族を魅了し, 西欧に黒くて艶のある合成塗料を生み出させるきっかけとなった<sup>(2)</sup>とされる塗料である。だが本来の漆の樹液の色彩は, 乳白色～褐色をしており「黒色の漆」を作るためには複数の手法が存在

する。近年主流となっている黒色漆の製造方法は, 鉄分とウルシオールを化学反応させる手法で, 熱水などによる変色が激しいと報告され, 漆器産業界で問題となってきた。しかし化学反応機構や漆膜の構造さえ確定されておらず, 劣化機構の解明にまで至っていない。これまでの先行研究は, 劣化現象の評価手法として1~3種ほどの分析方法を使用しているものが多かった。また大部分は単層膜に対する実験が中心<sup>(3)~(5)</sup>で, 実際の漆器を想定した複層構造の研究例は少ない。そこで著者は単層膜だけでなく, 捨て塗り, 下塗り, 中塗り, 上塗りを想定した「塗り重ね手板」も作製し, 黒色漆塗膜の変色を解明する手掛かりを得る事を目的として, 様々な手法によって製作した黒色塗膜の紫外線劣化について検証してきた。そして複数の分析法を併用する事で, 各種製作法による差異を見出せるという結論を得た。

本稿では鉄と反応させて作った黒漆に注目して, 作製した塗り重ね手板に紫外線を照射し, 7種の分析方法を用いて時間ごとの劣化現象を観察した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 漆について

ウルシノキから採取した漆液に含まれる木屑を除去した精製生漆には, 主成分のウルシオール, 水分, 多糖類と糖タンパク, ラッカーゼ酵素が含まれており, ウルシオールには図1に示す様に様々なタイプの側鎖を持つものが混在している。漆は一般的に使用されている

事業名 平成22,23,24年度 外部資金(科学研究費補助金)

\*1) 繊維・化学グループ

\*2) 機械技術グループ

多くの合成塗料とは異なり、有機溶剤を一切含まずに酵素を用いて重合する唯一の塗料である。その重合機構は図2に示す様に、大別して2段階<sup>(6)</sup>に分けられているが、最終的な塗膜構造は解明されていない。

**2.2 試料** 素地は柾目の檜材とした。使用した黒液は中国城口産の生漆に水酸化鉄を入れて化学反応をさせた後、攪拌と脱水工程を行った。塗布後は20±5℃、65±5%RHの環境下にて硬化させ、駿河炭にて炭研ぎしてから次の漆塗りを行った。上塗りを研いだ後は生漆にて摺り漆を施して胴摺りし、更に生漆を摺り重ねて磨き粉にて艶を上げる蠟色磨きを行った。鏡面仕上げにした後は暗所にて半年以上放置した後に、促進劣化試験を実施した。

**2.3 紫外線促進劣化試験** 試験には紫外線カーボンアークランプを光源とする紫外線オートフェードメータ(FAL-AU スガ試験機株式会社義気会社製)を使用し、48時間を一区切りとして最長192時間実施した。

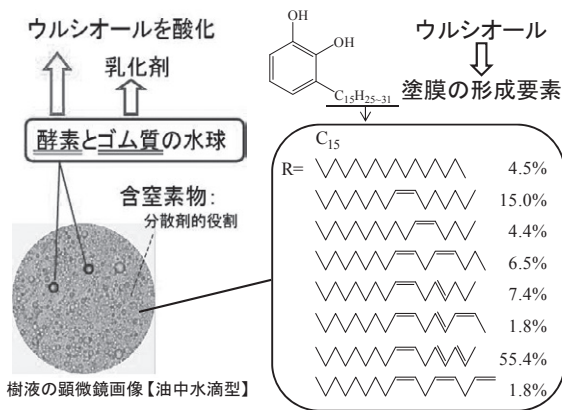


図1. 漆液の構成

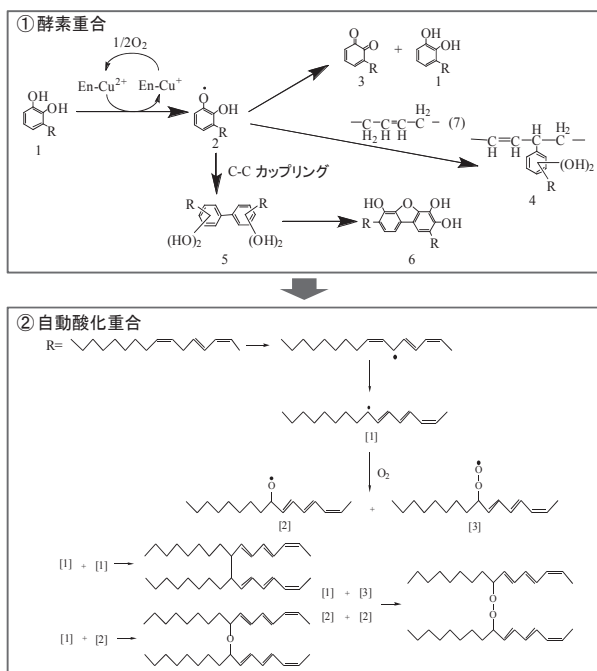


図2. ウルシオール重合機構

**2.4 評価方法** 以下の7種類の分析を組み合わせることで劣化現象を多角的に観察する事とした。表面の状態は、実体顕微鏡や走査型電子顕微鏡による観察と、鏡面光沢度と色彩を測定する事で評価した。劣化に伴う性質の変化は、赤外吸収スペクトル測定(KBr法)及び発生ガス分析を用いて観察した。発生ガス分析とは、試料が加熱される際に発生するガスを直接、検出器へ導入し分析する手法で、加熱温度と発生ガスの関係を示すサーモグラムが得られる。更に、劣化に伴う表面形状を詳細に観察するため、走査型白色干渉計を用いて測定を行った。

3. 結果及び考察

**3.1 表面の状態** 図3に紫外線照射時間と残存光沢率及び明度の関係を示す。残存光沢率は96時間照射後で初期光沢の半分以下に減少し、明度は48時間照射後で大きく上昇していた。

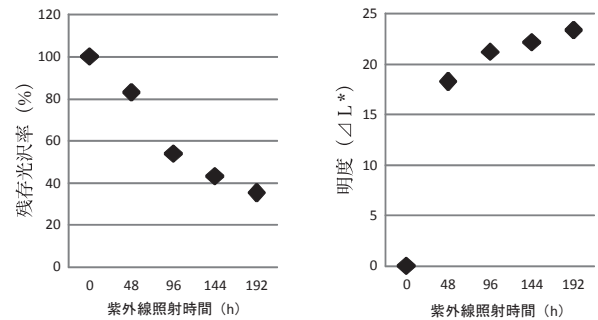


図3. 紫外線照射時間ごとの変化

(左) 残存光沢率：照射前の光沢を100として算出  
(右) 照射前との明度差(ΔL\*)

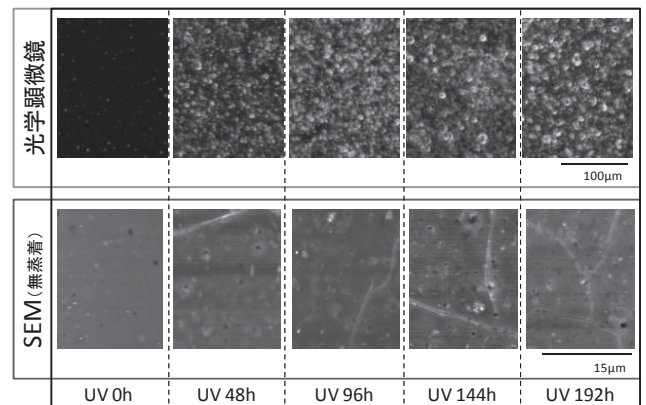


図4 紫外線照射時間ごとの表面変化

図4は、紫外線照射時間ごとの光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果である。紫外線の照射により、塗膜表面は小さな粒子の凹凸が現れ、照射時間の経過とともに増加する傾向にあった。照射時間が長くなるほど表面の平滑性は失われ、円形の間隙孔(ピンホール)の発生を確認した。SEM画像でも紫外線照射前と比べて小さな粒子が出現しており、亀裂の発生を確認できた。豊島<sup>(7)</sup>は表層部でウルシオール重合物が分解して気化消失し、塗膜の

白色化は相対的に増したゴム質であるとした。著者の研究<sup>(8)</sup>において、紫外線照射に伴う揮発生成物はウルシオール重合物の構造に深く関与する事を明らかにしている。以上の点から、紫外線照射によって揮散する物質に起因して塗膜表面の平滑度は低下し、その結果、光沢の減少や色彩変化が生じたものと考察する。

**3. 2 化学的性質の変化** 図5に赤外吸収スペクトルの結果を示す。主な変化として990 cm<sup>-1</sup>の吸収が消失し、1711 cm<sup>-1</sup>や1628 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は増加している。これらの変化は一般的な光劣化に伴う酸化反応と同様の結果であり、ウルシオール分子の側鎖の酸化によってカルボン酸類やアルデヒド類を生じたものと考察する。

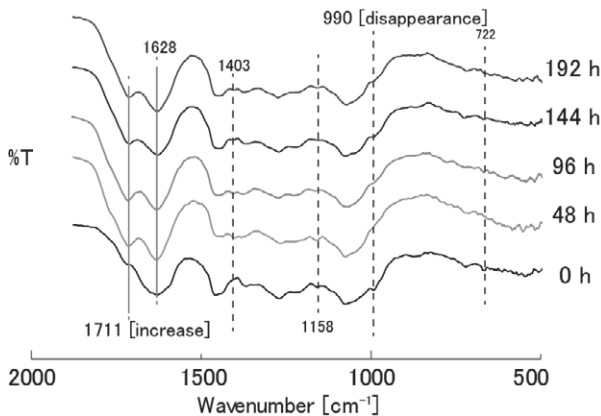


図5. 紫外線劣化に伴うIRスペクトルの変化

50℃から600℃の間の熱的挙動変化を、昇温条件を10℃/分とし、紫外線照射時間ごとに比較した(図6)。ピーク頂温度は紫外線照射によって高温側にシフトするとわかった。多くの合成高分子材料の劣化過程ではピーク頂温度は低温側へシフトし、ポリマー骨格の開裂分解に伴う分子量の低下が指摘されている。図2に示した様に、漆塗膜の形成では酵素重合が進行した後、ウルシオール側鎖の2重結合によって自動酸化重合が引き起こされる。そのため漆塗膜は大別して(1)図2②に示した様に側鎖の2重結合部分から構成された密に架橋が進行した部分と、(2)側鎖に不飽和部を複数持たない構造によって構成された部分という2つの構造が存在していると考えられる。漆塗膜が形成されてもウルシオール側鎖の2重結合は完全には消失しないため、

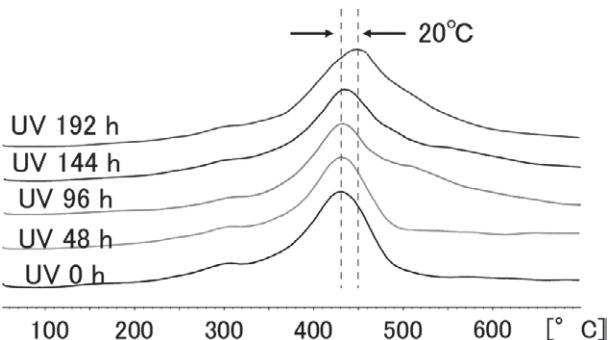


図6. 紫外線照射時間ごとのサーモグラム

紫外線などによってこれらの架橋反応に関与しなかった2重結合部位は、酸素と紫外線によって切断や付加といった反応が起こりやすいと考えられる。この事は紫外線照射によって酸素を介した架橋反応が生じ、基材ポリマーの分子量が増加する可能性だけでなく、漆膜の場合には塗膜中に残存していた高分子の末端に存在する架橋していなかった2重結合部分の末端側が、紫外線照射によって切断され小さな化合物となり揮発し、見ためとして三次元網目構造が“密になった様な状態”になる事も考えられる。これらの点の検証は今後の検討課題としたい。

**3. 3 表面形状の変化** 非接触での三次元表面の形状測定はJISやISOによる規定が無い。そこで形状特徴をより明確にしたフィルタリング処理を行って、三次元での評価としての検討を試みた。本研究では、JIS<sup>(9)(10)</sup>とは異なるロバストガウシアンフィルタとカットオフ値(λCを20 μm, λSを1 μm)を用いて表面粗さの解析を行った。紫外線照射時間に対する劣化の進行を算術平均粗さSa [Ra]で評価し、形状変化は三次元表面画像〔立体図〕とヒストグラムを用いて検討した。Saとは断面輪郭曲線方式におけるRaを三次元に拡張したものであり、高さ残差を平均したものである。図7にSaと紫外線照射時間の関係を示す。照射時間と共にSaは増加しており、表面は粗くなっているとわかる。この結果は、鏡面から粗面への変化が起きているため、図3の残存光沢率の低下と一致する。また、図8に示す三次元表面画像でも図示的に凹凸高さが大きくなっている事がわかる。だが図7と図8のみでは、支配的な形状を検討する事は難しい。そこで、図9に示すヒストグラムを用いて検討を行った。横軸は高さ残差、縦軸は任意の高さ範囲にある三次元表面を構成する点の量を示す。このヒストグラムは、JIS規格<sup>(9)</sup>における確立密度関数に相当し、面を支配している波形形状を得るために用いられるものである。確立密度関数とは、任意の高さ範囲にある離散高さ値の数をカウントし全離散点数nで除したもので、全数nがすべて高さ0である場合に完全平面となる。例えば平均値のマイナス側に関数の頂点を持てば上に凸形状、プラス側は下に凸という形状傾向を表す。この凸形状の高さはSa同様に、時間ごと増加した(図9)。時間ごとのヒストグラムからは、関数の頂点がマイナス側にあるため上に凸形状が支配的になっていくと推察する。

以上、凹凸の形状の傾向としては比較的平らな面から凸

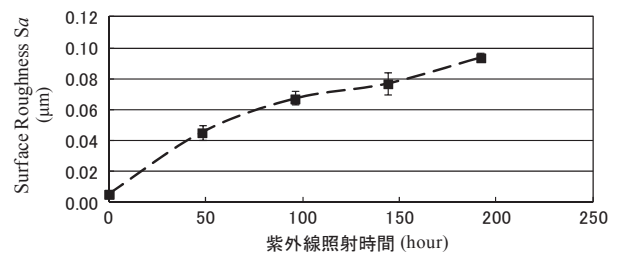


図7. 算術平均粗さSaと紫外線照射時間の関係



形状が現れ、最終的には大小の様々な高さの凸形状が形成されるものと考察する。揮発性生成物の検討<sup>(8)</sup>と合わせて考えると、表面全体が一様に劣化するのではなく、特定の局部を残しながら平滑面が掘られる様にして、劣化現象は進行している可能性がある。

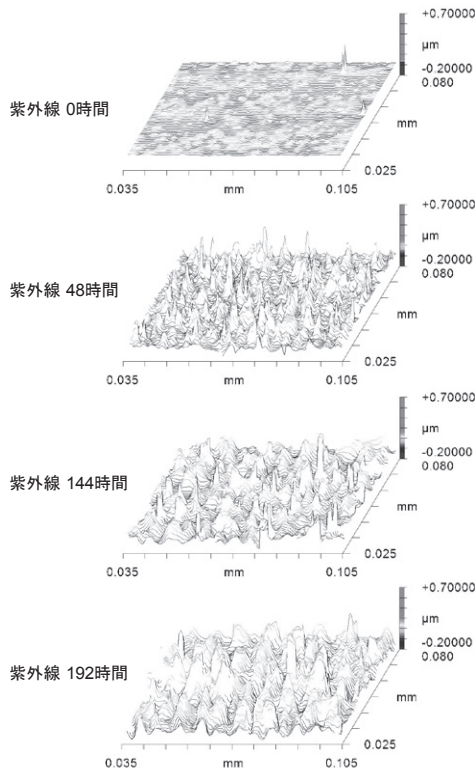


図8. 紫外線照射時間ごとの三次元表面画像

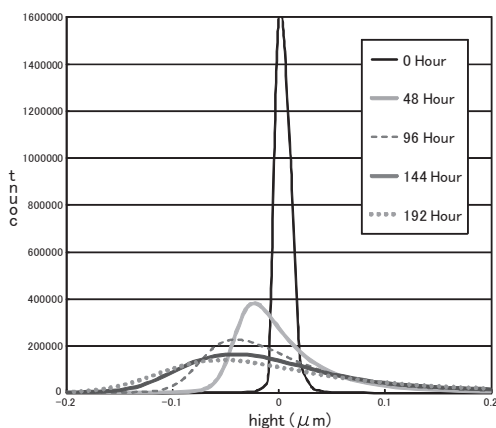


図9. 紫外線照射時間ごとのヒストグラム

#### 4. おわりに

本研究では、黒色漆塗膜の変色問題を解決する手掛かりを得る事を目的として、様々な手法によって生み出される黒色膜が存在する中から、近年主流となっている「鉄分と生漆を化学反応させて作った黒漆」に着目し、紫外線照射による促進劣化試験を実施した。7種類の分析法を用いて

時間ごとの劣化現象を観察した結果、紫外線照射に伴う物理的・化学的变化を多角的に把握できた。

製品の劣化現象を総合的に評価する事は、品質を保証するために欠く事ができない。加えて、様々なアプローチによって材料の性質を観察して理解する事は、長期的な製品の変化を予測する意味からも重要となる。技術革新や製品開発のスピードが益々求められる中で、耐久性評価の手法が一面的にならないよう注意する必要がある。特に近年の塗装業界を取り巻く環境は、更なるコスト削減・高付加価値化と共に「安心・安全」が叫ばれ、地球環境問題への配慮が強く求められている。多くの企業は生き残りをかけて、差別化を図るための競争へ突入している。今だからこそ、一側面に囚われる事なく様々なアプローチによって現象を評価し、理解しようとする姿勢を忘れずにいたい。

#### 謝辞

本研究で発生ガス分析の測定を行うにあたり、明治大学理工学部 宮腰哲雄教授に装置の使用を快諾して頂き、本多貴之講師にご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。なお本研究は、平成22年度科学研究費補助金(若手研究A)[22680057](代表研究者:神谷嘉美)の助成を受けて実施したものである。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月20日再受付)

#### 文 献

- (1)熊野谿從: 色材協会誌, Vol.70, No.12, pp.808-819 (1997)
- (2)加藤寛: 日本の美術, Vol.428, p.74 (2002)
- (3)見城敏子: 色材協会誌, Vol.46, No.7, pp.420-428 (1973)
- (4)小川俊夫, 藪武宜, 坂本誠: マテリアルライフ学会誌, Vol.4, No.3, pp.130-138 (1992)
- (5)大藪泰, 阿佐見徹, 小川俊夫: マテリアルライフ学会誌, Vol.10, No.1, pp.43-51 (1998)
- (6)宮腰哲雄, 永瀬喜助, 吉田孝: 「漆科学の進歩—バイオポリマー漆の魅力—」, (株)アイピーシー発行 (2000)
- (7)豊島清: マテリアルライフ学会誌, Vol.8, No.1, pp.28-35 (1996)
- (8)神谷嘉美, 武田紫穂里, 渡辺忠一, 宮腰哲雄: 分析化学, Vol.60, No.3, pp.269-274 (2011)
- (9)JIS B 0601: 製品の幾何特性仕様 (GPS) —表面性状: 輪郭曲線方式—用語, 定義及び表面性状パラメータ (2013)
- (10)JIS B 0633: 製品の幾何特性仕様 (GPS) —表面性状: 輪郭曲線方式—表面性状評価の方式及び手順 (2001)