

# 漆の自動酸化

## Autoxidation of Japanese Lacquer

鈴木史郎

漆液は、塗布した翌日には皮膜を生成して硬化するが、数日後の塗膜の重量増加がはじまる頃からウルシオール側鎖部での酸化、架橋が起こるとされている。

筆者は、油脂の特数である沃素価と過酸化価を測定し、ガラス板上に塗布した漆の自動酸化の過程をしらべた。その結果、沃素価は塗布後約8~12時間でピークとなり、その後の皮膜生成とともに減少していくこと、過酸化価はゲル化前後でほぼ一定となり、皮膜生成とともにさらに増加していくことを認めた。

これらのことから、ウルシオール側鎖部での酸素の吸収は、通説とされている塗膜重量最低時からではなく、もっと早い時期に、すなわち、皮膜の生成とともに起こっているものと推察される。

### 1. 緒言

天然漆液は、東洋において古くから塗料として使用されており、その塗膜のすぐれた耐久性、堅ろう性、優美さは数多く実証されている。この漆液の化学的研究は、わが国において平賀<sup>1)</sup>、吉田<sup>2)</sup>、三山<sup>3)</sup>らによって着手され、その組成が解明され、さらに真島<sup>4)</sup>によって主成分ウルシオールの化学構造が明らかにされた<sup>5) 6)</sup>。近年および現在においては、大橋<sup>7)</sup>の焼付漆の研究、熊野裕<sup>8)</sup>の漆塗膜の剛性率、漆の重合機構、漆関連物質の合成などの研究、見城<sup>9)</sup>の漆塗膜の硬化、劣化、保存の研究などがある。漆のすぐれた特性、重合機構の解明とともに、その工業的応用の研究が期待され<sup>10)</sup>一方においては、伝統的漆工技術の科学的分析が行なわれつつあるのである。

漆液の硬化は、成分中のラッカーゼの触媒作

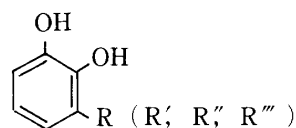
用によりウルシオールキノンが生成し、ついで、これとウルシオールが反応し、二量体、三量体、……と骨格構造が形成されて後に、空中酸素が吸収されていくものとされている。乾性油の乾燥硬化では、そのオレフィン基に起因し、二重結合部で空中酸素が結合する<sup>11) 12)</sup>。漆の場合も側鎖のオレフィン基が空中酸素によって酸化されるものと考えられているが、その実証はみあたらないようである<sup>13)</sup>

筆者は、油脂の特数である沃素価と過酸化価の測定によって、漆の自動酸化の過程を追究してみたので、その結果について報告する。

### 2. 試料および実験方法

#### 2・1 試料

生漆の組成は、主成分のウルシオール、水分、ゴム質、含窒素物（ラッカーゼはこの中にふくまれる）に分けられる。ウルシオールの化学構造は



$\text{R} \cdots (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$

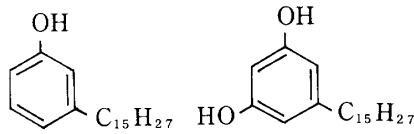
$\text{R}' \cdots (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$

$\text{R}'' \cdots (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$

$\text{R}''' \cdots (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

である。

漆液と類似したカシュー塗料の原料であるカシューナット殻液のエーテル抽出液の主成分アナカルド酸およびカードールはウルシオールと同じ不飽和結合部のある側鎖を有し、その沃素価は296と測定されている<sup>14) 15)</sup>が、漆、ウルシオールについての測定結果は文献にはみあたらない。



アナカルド酸  
(anacardic acid)

カードール  
(cardol)

筆者は市販の日本産生漆、中国産生漆、および、これらを脱水後、無水アルコールで抽出して得たウルシオールについて沃素価などを測定した。結果は表1のとおりであった。

表1 生漆とウルシオールの性質

	日本産生漆	中国産生漆	ウルシオール
沃素価 (wijs法)	176.98	173.15	278.30
酸価	13~21	8~15	—
けん化価	14.8	9.3	—
比重	1.0296	1.0293	—

なお、日本産生漆と中国産生漆を常法<sup>18)19)</sup>にしたがって分析した結果は表2のとおりであった。

表2 生漆の分析結果

	ウルシオール	水分	ゴム質	含窒素物
日本産生漆	67.5% (68.45)	19.8% (22.09)	10.4% (8.08)	2.3% (1.38)
中国産生漆	67.2 (68.61)	21.2 (22.72)	8.7 (6.78)	3.0 (1.89)

( ) の値は 沢口<sup>18)</sup> の測定による

日本産と中国産の生漆の沃素価の類似はウルシオール含量の類似によるものであり、筆者の分析による水分の値が少なかったのは、試料購入から分析時までの時間経過による水分などの揮発成分の一部蒸散のためと思われる。約1ヵ月経過後の生漆では沃素価は約220に変化していた。ウルシオールその他の成分の含量の差異は、試料採取層などによるもので、漆液の不均一性が原因である。

## 2・2 実験方法

まず、含有水分の蒸散と空中酸素の吸収により、漆塗膜がどのような重量経時変化を行なう

かをみるため、日本産生漆と中国産生漆をそれぞれガラス板上に所定の厚さに塗布し、室温でほぼ一定の湿度に保って、塗膜重量の経時変化を求めた。つぎに、中国産生漆のみを使用して、一定環境下における塗布膜の酸価、けん化価、沃素価、過酸化価などの経時変化を測定した。

## 3. 実験結果

### 3・1 塗膜重量の経時変化

生漆塗膜の重量経時変化は図1のとおりである。日本産と中国産との相違は水分の多少によるもので、ほとんど同様の挙動が示された。

なお、漆の乾燥(硬化)は空中湿度、気温の変動などにより微妙に変化し、重量増加が停止したり、急増したり、減少したりして満足すべき曲線が得られなかった場合があったので、一定環境の維持にとくに留意した。

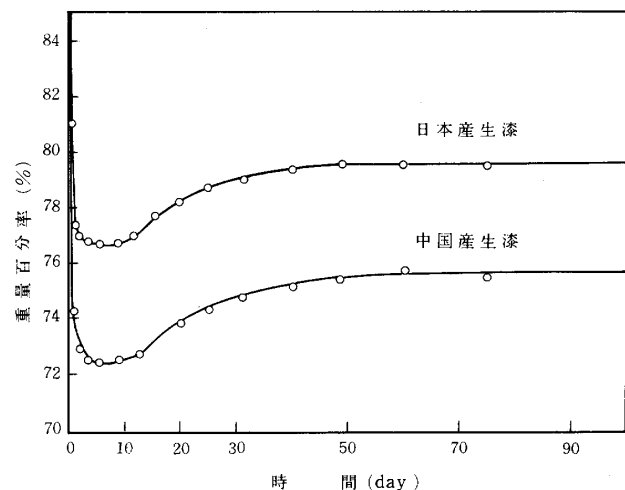


図1 漆塗膜の重量変化

### 3・2 酸価とけん化価の経時変化

生漆をガラス板上に約3mm厚に塗布し、20~25℃、RH 60~70%の環境に保って、一定時間ごとに塗膜を混練し、酸価とけん化価の経時変化を測定した。結果は図2のとおりである。

酸価は、水分の蒸散のため、はじめにや、増加したが、その後はほとんど変化しなかった。けん化価は、約6時間後にピークを示し、その後徐々に減少した。いずれの場合も、試料の濃い着色によって、滴定終点は不明瞭であった。

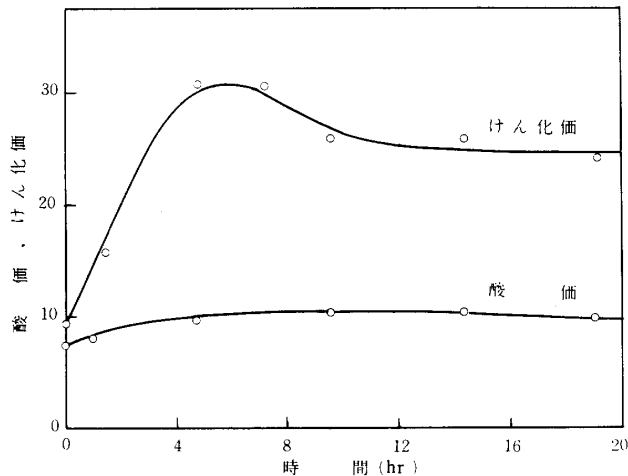


図2 酸価とけん化価の経時変化

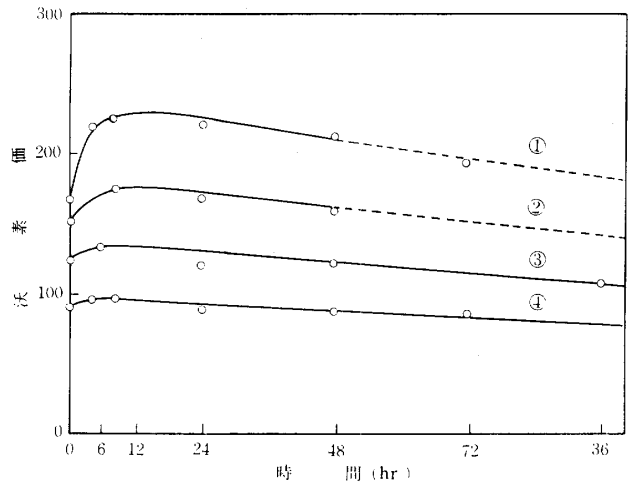


図3 沃素価の経時変化

### 3・3 沃素価の経時変化

生漆液は、塗布した翌日には既に指触乾燥し、乾燥皮膜は各種の溶剤類にほとんど不溶または難溶となる。そこで、早期不溶化を防止させるため、適当な溶剤を生漆と混合し、混合液の沃素価の変化をしらべた。溶剤の選択は、溶解性のよいこと、不揮発性であること、生漆液の成分を分離しないこと、生漆液と反応しないことなどを考慮し、予備試験の結果、ジオクチルフタレート (DOP) を用いた。

塗膜の外観変化を示した表3の①～④の試料を調製し、それぞれをガラス板上に約3mmの厚さに塗布し、20～25℃、RH 60～70%の環境に保ち、ゲル化までは一定時間ごとに塗膜をヘラで練り、均一化させた。

測定の結果は図3のとおりであった。

表3 漆塗膜の外観変化

試料番号	生漆:DOP (重量比)	ゲル化・うすい皮膜の生成			ゲル化までの変化
		開始	膜の生成	完全な皮膜の生成	
①	1:0	12時間後	12時間後	15時間後	灰白色→黄褐色→黒褐色の色変化とともに粘稠度が増加、ゲル化時にやや膨潤
②	1:0.5	15時間後	15時間後	20時間後	
③	1:1	20時間後	30時間後	40時間後	
④	1:1.25	40時間後	—*—	—*—	

- \* ゲル化開始点は、塗布液の流動性がいちじるしく失われた時間を示したもので、定量的に求めたものではない。
- \*\* 全体が寒天状となり、皮膜は長時間後も生成しない。

### 3・4 過酸化物価の経時変化

過酸化物価<sup>20)21)</sup>は沃素価と同様、油脂の特数である。沃素価の測定と同時に過酸化物価を測定した結果を図4に示す。試料①～③の場合には、流動性がかなり失われゲル化がはじまった頃に静置しておいたところ、いずれも数時間または一夜のうちに皮膜を生成し、高い過酸化物価を示した。

ゲル化から皮膜生成前後の過酸化物価の変化をさらに検討するため、生漆のみを使用し、測定回数も多くして18～23℃、RH60～70%の環境で実験を行なった、図5は生漆をガラス板上に約3mm厚に塗布し、一定時間ごとにできるだけ均一に混練し、いわゆるナヤシの操作を行なった場合であり、図6は0.5～1mm厚に塗布し、そのまま静置した場合である。前者の場合には30時間以上経過しても皮膜は生成せず、後者の場合には12～13時間後に皮膜を生成し、過酸化物価は急上昇した。

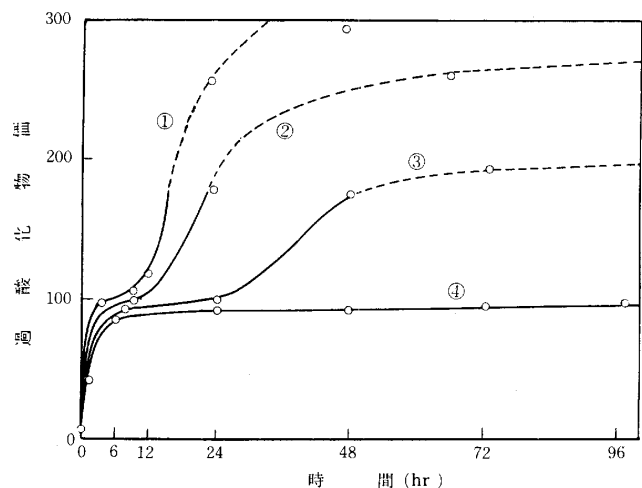
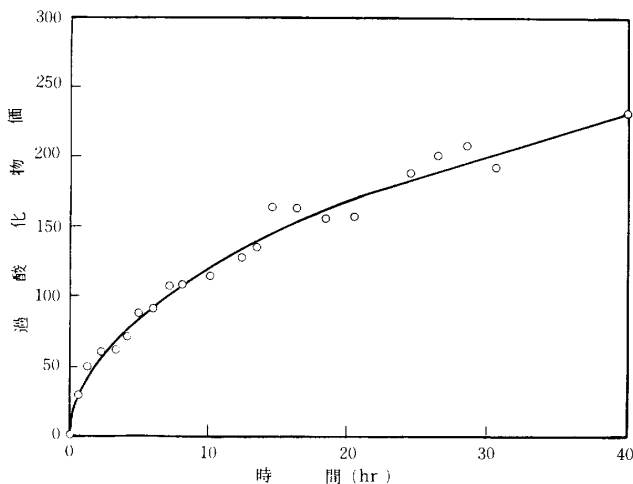
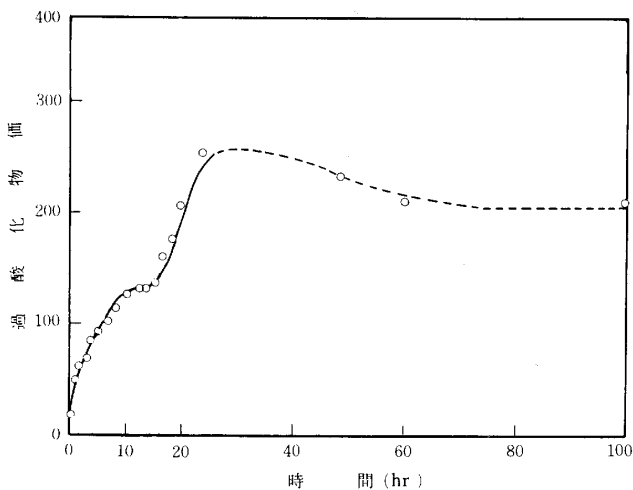


図4 過酸化物価の経時変化(-)



5 図 過酸化値の経時変化(二)



6 図 過酸化値の経時変化(三)

#### 4. 考 察

##### (1) 生漆の性質

日本産生漆と中国産生漆とを比較して、その化学的組成、性状などがほとんど同じであった。にもかかわらず、日本産のほうが価格において中国産の5倍であり、作業性や肉持ち、つやなどに優れているのは何故か、その科学的原因については不明である。

##### (2) 沃素価

ウルシオール<sup>9)</sup>の沃素価が乾性油にくらべて約280という高い値を示すのは、フェノール核へも沃素が付加するためと考えられる。また、生漆の沃素価が自動酸化の過程で時間の経過とともに高くなるのは、水分などの揮発分の蒸散により、ウルシオール%が増加するためであり、

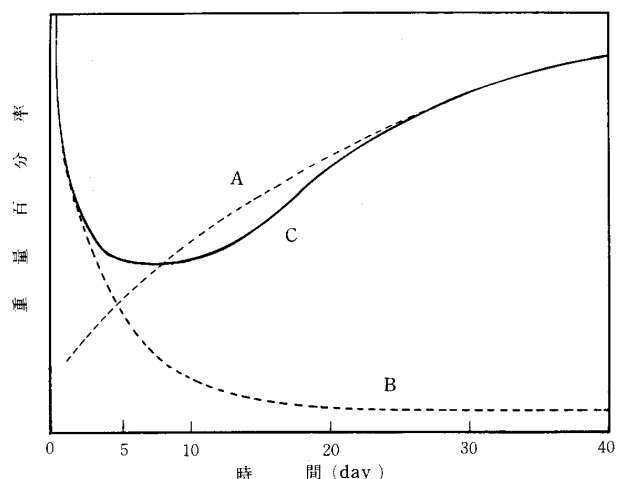
沃素価の測定により漆液の含水量を容易に推察できる。沃素価の極大値は塗布後4~24時間の間で、この間に大部分の水分が失われる。その後に沃素価が減少していくのは、過酸化値の測定結果からも、側鎖の二重結合部の変化と考えたい。

##### (3) 過酸化値

過酸化値の初期の増加は、キノンの生成によるものであろう。活性中間体であるウルシオールキノンの存在は、赤外線吸収スペクトルや、醋酸抽出液の吸光度の測定などから確認されている。ゲル化後の皮膜生成にともなう過酸化値の増加は、沃素価の減少や、塗膜の不溶化からも、側鎖部での過酸化物の生成、架橋によるものと推察される。

##### (4) 側鎖での酸素の吸収

生漆の自動酸化の過程での沃素価、過酸化値の測定から、酸素の吸収が塗布後5~7日経過した塗膜重量最低時から起こるものとする<sup>9)</sup><sup>22)</sup>のではなく、もっと早い時期に、すなわち、皮膜の生成しはじめる頃から起こるものとする(過酸化値の初期の増加はキノンの生成によるものであり、ゲル化開始時からの増加は側鎖部での酸素の吸収によるものであるとすると) 図7のようなモデルが考えられる。



7 図 漆塗膜の重量変化の説明

- A 酸素吸収による重量増加
- B 水分蒸散による重量減少
- C 塗膜の重量変化

## 文 献

- 1) 平賀義美：Chemical News, **39**, 113, (1879)
- 2) 吉田彦六郎：J. Chem. Soc., **43**, 472, (1883);  
東化誌, **5**, 1 ~ 47, (明17, 1884)
- 3) 三山喜三郎：工化誌, **10**, 107 ~ 124, (明40,  
1907)
- 4) 真島利行と長 俊一, 中村郁哉, 黒沢淳造, 田  
原良秀, 岡崎芳太郎, 高山義太郎, 渡辺卓郎, 工  
藤義広, 千葉長三; 東化誌, **28** ~ **40**, (明40~大  
8) : Ber. d. deutsch. Chem. Ges., **40** ~ **55**  
(1907~1922)
- 5) 松井悦造：科学史研究, **44**, 10~17, (1957)
- 6) 日本科学技術史大系, 第13巻 物理科学, P.  
82~83; 同 P. 147~153, (1971) (第1法規出版)
- 7) 大橋嘉一：色材, **36**, 15~19, (1963)
- 8) T. Kuwata, J. Kumanotani, S. Kazawa :  
Bull. of Chem. Soc. of Japan, **34**, 1678~1685,  
(1961) など
- 9) 見城敏子：色材, **43**, 277~283, (1970) など
- 10) 科学新聞：昭52. 8. 5., (科学新聞社)
- 11) 竹下寿雄：色材, **34**, 515~519, (1961)
- 12) 鈴木史郎：金沢美術工芸大学学報, **10**, 43~52,  
(1966)
- 13) 永瀬喜助：色材, **38**, 331~336, (1965)
- 14) Wasserman, Dawson : Ind. Eng. Chem., **37** ,  
396 (1945)
- 15) 山田貞吉：“合成塗料,” P. 65, (1951), (誠  
文堂新光社)
- 16) V. C. Mehlenbacher: “The Analysis of  
Fats and Oils”, 319, (1960)
- 17) 雨宮ほか編：“実験工業化学,” P. 347, (昭37,  
1962), (朝倉書店)
- 18) 沢口吾一：“日本漆工の研究,” P. 153~154,  
(昭41, 1966), (美術出版社)
- 19) JIS K 5950-1956
- 20) D. H. Wheeler : “Oil and Soap,” **9** , 87~  
97, (1932)
- 21) 雨宮ほか編：前掲書 P. 350
- 22) 見城敏子：“岩波講座現代化学月報,” 4, 5~  
7, (1979)