

漆の乾燥機構

寺 田 晁

1. はじめに

塗装は液状のものを器物に塗って乾燥させると硬く美しい固体膜になる現象を利用している。ガスまたは液体の原料を予め重合した高分子物質を溶媒に溶かして塗る。重合物を水に分散した粘度の低いエマルジョン塗料もあるが、塗料溶液は粘度も大きいのが普通である。漆は溶媒が無くても塗れるのが特長で、粘度も大して高くなく、木、皮革、金属などの素材に塗って漆器を造る。20℃,80%RHに調節した漆室（漆風呂）中に置くと漆は乾燥するが、数時間も経つと漆が指に付かなくなる迄に乾く。これを指触乾燥と呼ぶ。室の外に出し、更に20日も経てば合成樹脂塗料並みの硬さに乾き、長年月後には釘も通らない程に硬くなる。このように漆は二段階に硬化するのである。この指触乾燥を“第一の乾燥”、その後の長い時間の乾燥を“第二の乾燥”と呼ぶ事にする。第一の乾燥は漆が持っている酸化酵素ラッカーゼを触媒に、空気中の酸素が漆主成分のウルシオールを酸化してウルシオールキノンとする事に始まる漆独特の化学反応である。漆は生きているから加熱すると酵素が死滅し、漆室中に置いても乾燥しなくなる。

乾性油を使う洋式ペイントの乾燥も空気中の酸素の働きによるが、これは酵素とは無関係である。これは乾性油に多い炭素二重結合と酸素の反応に始まるフリーラジカル連鎖機構に依って油が重合して固化乾燥する。漆の第二の乾燥はこの乾性油の乾燥機構によく似ているのである。乾性油重合の化学反応の進み方（反応機構）は昔からよく研究されていて、可成りの事が分かっており殆ど定説となっている。⁽¹⁾

反応機構を発見するには、その反応の途中に出来る各種の化合物を分離して順番に並べると進み具合が分かる。併し簡単な仕事ではない。分子構造が複雑になる程厄介になることは言うまでもない。対象が合成塗料であると成分の種類もなるべく少なく、余分の物も少なくすることが出来るので、即ち構成要素を減らせるので解析も幾分かは楽になるが、漆のように多くの成分が混ざり、しかも様々の未知の役割を果たしているケースでは解析が困難であるから、より簡単な、似ているケースをモデルとして間接的に調べる。漆中のウルシオールとゴム質、含窒素物の組成が幾らであるかは分かっているが、混在物として他に何が入っているかなど、それ以外の事は全く分かっていない。それでも熊野谿 従東京大学名誉教授他一門の人々は第一の乾燥機構を調べる為にクロマトグラフ分離法で初期重合物中のウルシオール二量体（二個の分子が重合し縮合して構成する即ち一番最初にできた重合物）を分離し、その化学構造を定め、それによってウルシオールの重合の初期の反応型式を定めたのである。⁹⁾ 困難な仕事で熊野谿教授によれば、「ここ10数年の高速液体クロマトの進歩と、それを使いこなす知恵との戦いであった。1961年には薄層クロマトで分離・確認できた二量体は唯1個であったが1980年には20数個の分離に成功した。」¹⁰⁾ という。この業績は広範で見事であり支持者は多い。

最近椎原 庸博士は色々な金属元素が天然漆中に入っているが、それらの水酸化物が、例えば珪素、カルシウムなどの化合物がウルシオールのカテコール部分と結合して漆乾燥に寄与するとの説を提出している。¹¹⁾

筆者はこの小文で第一の乾燥には、上記熊野谿教授らが証明した事実の他に、今一つ重要な反応が存在することを説明しようとするのである。

2. 日本漆の組成と各成分、漆の乾燥における夫々の化学的役割

ここで今日までに分かっている漆各成分、量と性質の概略を説明しておく。

日本漆(*Rhus verniciflua* Stokesの生漆)に多いめのエタノールを加えて希めると、①ウルシオールと、水はエタノール層に溶けて、②ゴム質とラッカーゼ及び③含窒素物は不溶の沈殿と成って器底に沈む。②は再び水に溶けるが、③は溶けない。このように漆をウルシオール、ゴム質、ラッカーゼ、含窒素物、及び水に分離する事ができる。例えば日本の精製漆の規格を定める日本工業規格JIS-K5950-1979では、生漆1級で、①60%以上、②7.0%以下、

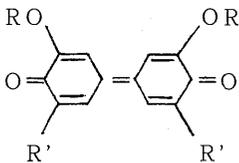
③1.5～5.0%、④残余は揮発分で、水としてカウントし、水分は28%以下でなければならないと定めている。生漆の中のゴム質はラッカーゼと水を保持しながら、ウルシオール中に油中水滴型エマルジョンとなって分散している。

①②③④を再び適切に混合すると元の漆の性質を凡そ回復して常温で乾燥する漆塗料を造る事が出来るが、①②③④のこのうちどの一つを欠いても常温乾燥する漆——即ち漆室中で乾燥する——には成らない。

ベトナムや台湾の漆(*Rhus succedanea* L. var. *Dumortieri* Kudo et Matsumura からの漆液)は時に良質であるが、このトンキン漆はゴム質(約10%)と水が過剰にあって、塗膜の乾燥を遅くしている。これを改良して鈴鹿清之介氏は自動抽出器で空気を断ってエーテルに可溶の①と不溶解の②+③に分ち、これらと水を加えて再配合して漆膜が固化する最適割合を定めた。これは劣質の漆の改良を策したものであるが、上記の①②③④を混合して再び乾燥する漆液の製造が可能である事を示し、“漆液の再編成”といって、化学的に合成したウルシオールと人造のラッカーゼその他から、常温乾燥可能な人工漆液を作る道を将来に拓いた意義のある仕事であった。⁽⁴⁾

3. 第一の乾燥

漆の乾燥に関する化学反応ではウルシオールがラッカーゼで空気酸化されてウルシオールキノンとなり、次の段階に進むことが知られているが、古くからウルシオールの構造研究を開拓し、大成した元大阪大学総長真島利行博士はベンゼン核が2個結合した例えば下の図1の如き形の化合物を経るものであると推定して、これを提案している。⁽⁵⁾



R : H, CH₃

R' : C₁₅H_{25~31}, 例えばウルシオールのアルケニル側鎖

図1

化学成分の分離法として吸着を利用するクロマトグラフィー法が今日では格段に進歩している。併し溶媒に溶かして分離するのであるから、漆が乾燥を始めると、即ち重合・高分子化を始めると溶媒に溶け難くなり有効性を減じる。結局混合物であっても成分が推定できる赤外分光分析法が利用される事が多い。

上述したが熊野谿 従教授および協同研究者は漆の硬化反応の初期段階に精密クロマトグラフと最新の分析機器類を組み合わせる巧みに利用し、中間物を分離する事に成功し、数々の中間生成物（二量体）を分離して、それからウルシオール初期重合機構を提案したのである。⁽⁹⁾

筆者はキノンを経て上記のようなウルシオールベンゼン核の二量体を経る縮合重合反応が初期に起こる事実を認めるが、また今一つ重要な別な硬化機構の存在をも指摘するのである。即ち、漆の主成分のうちウルシオール、ラッカーゼ酵素を含むガム質と含窒素物は、この三者を水で練って塗ると漆のように乾燥して皮膜になるが、その時三者のうちのどの一つを欠いても乾燥しないことは既に述べた。ここで筆者は漆の乾燥の極初期段階でウルシオールキノンと含窒素物が化学反応して指に付かないポリマーになると考えるのである。この高分子物質が未乾燥のウルシオールその他の残余物質を包含して塗膜の外形を保持し、内蔵された未硬化物質は表面を透って入る酸素と反応して内部も硬化乾燥に進む。

③の含窒素物の化学と作用は解明されたと言える程には良くは分かってはいない。松井悦造博士は漆を各成分に分別する以前には含窒素物はウルシオール中に溶けていたが、エタノールで希釈した時に変性して不可逆的に水に不溶性の物質になると考えたのである。⁽⁷⁾ タンパク質と考えるにはその窒素含有量が少なすぎると考えたのである。⁽⁷⁾ 熊野谿 従教授と協同研究者は含窒素物は糖タンパクであるとしている。⁽⁸⁾ 何れにしても含窒素物にはアミノ基（=NH基もしくは-NH₂基）がある。

一般に α 、 β -不飽和ケトンには付加反応性に富むが、その環状化合物であるキノンは更に反応性に富んでいる。^(4,10) またそれ故にキノン類はタンパク質のアミノ基やスルフヒドリル基（R-SH）と容易に付加反応して結合することも知られている。⁽⁴⁾ 酸素が内部に通りに難くなるから、漆は厚く塗装すると表面だけが乾いて芯乾きしないが、これを改良して厚塗りを可能にする為の技法の一つに絞漆（しばうるし）法がある。⁽⁸⁾ 豆腐、ゼラチンあるいは

卵白などのタンパク質を加えると、漆の乾燥を早めると共に厚塗りができるのである。タンパク質にはアミノ基やスルフヒドリル基が沢山存在する。

生皮の鞣しにキノンを利用するが、⁽⁹⁾ 皮の水溶性タンパク質と反応し凝固させて固定するのである。それらの反応で Hilpert & Brauns は p-ベンゾキノンとタンパク質が反応する場合、キノンが分子内に持つ活性反応基の $>C=O$ よりも、次の型式の化合物(図2)が出来ているとする考え方が良いとしている。⁽⁹⁾ 即ち p-ベンゾキノンはタンパク質のアミノ基に付加反応する。漆の場合のウルシオールキノンの如く、発生期状態にあるキノンは特に、また一般にカルボニル基に共役の二重結合を持つ化合物は極めて活発に付加反応し、特にアミノ基に対して効果が大きい。⁽¹⁰⁾

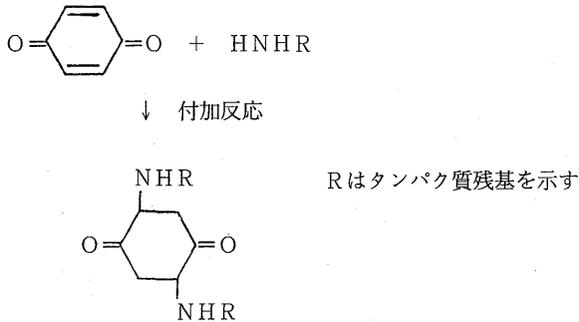


図2 アミノ基とp-ベンゾキノンの反応生成物(Hilpert & Braunsの想定するタンパク質のアミノ基とp-ベンゾキノンの反応生成物)⁽⁹⁾

既述のように各種生成物の分離が難しいために、キノンとタンパク質との反応生成物は正確にその分子構造を示すことは出来ないが、山形大学名誉教授 小田圭昭博士と一門の人々によってその反応の存在を実証、傍証する例が既に得られている。⁽¹¹⁾

以上の結果を総合して結論すると、漆の第一の反応は筆者の予想するように、高分子物質である含窒素物にウルシオールキノンが付加反応して直ちに高分子化し、これは指には附着しない第一の乾燥膜と成って指触乾燥状態を呈するのである。

4. 第二の乾燥

含窒素物の窒素原子の総てがアミノ基であると仮定してもその量は僅かなものである（筆者の概算ではウルシオールキノンの約1/200等量）から、第一の乾燥では熊野谿プロセスにより生じる寡量体や、ウルシオールキノンと含窒素物とによる寡量体などの働きで指触乾燥に達し、未乾燥のウルシオールや二量体その他小分子量の未乾燥物を包み込む。見城敏子博士は硬化漆膜の水酢酸抽出物中にウルシオール二量体の残存を報告したが、⁽¹²⁾ この事実は村重素子氏と筆者も市販の漆器の水酢酸抽出物中⁽¹³⁾ にウルシオール二量体の残存をマススペクトル分析に依り実験的に検出した。最初から高重合物を溶媒に溶かして塗装する合成樹脂塗料とは異なり、漆塗料では可成りの時間（年単位の）が経っても中の総ての成分が固形化しているわけでないことが分かるのである。

前項 3. に述べた如く第一段の乾燥では高分子である含窒素物にウルシオールキノンが付加反応して直ちに高分子化する。表面のウルシオールは消費されて指に付着しなくなる。漆中のラッカーゼ酵素の量を増すと第一の乾燥が速くなる。キノンの生産が早くなるからである。即ちウルシオールのベンゼン核が含窒素物側に結合し、他の側鎖の部分はフリーでぶら下り、当分の間は僅かではあるが分子の一部が動く事が許されるが、乾性油と同じ様に分子間で化学結合が出来る距離と範囲内に抱き込んでいる未反応のウルシオールその他と時間をかけて重合し結合して網状結合を形成し、漆膜は第二の乾燥を終わる。このような網状結合の出来かたで乾燥するのであると、膜内部に歪みを生むことが少ないから、漆は油性塗料のように塗膜の内部応力が大きくならず、収縮ひび割れから膜面が剥がれるような他の塗料の欠点が漆器では少ないのであると考えられる。漆は塗り痩せしない事が認められているが、乾燥は内部からでなく最外面から始まるからであろう。漆膜は水分を透すから木地が乾いて収縮し、膜面が両側から押し寄せることによる盛り上がって割れるのであるという。⁽¹⁴⁾ 即ちこの機構に依って第二の乾燥は外部から内部に向かって無理なく進行する、これが漆塗膜第二の硬化工程の特徴である。

5. 人工漆の乾燥硬化

これ迄の考察により、ウルシオールの物質のラッカーゼ酸化生成物として生じるキノンと、アミノ基を持つ合成高分子物質との混合を空気の下で

塗布すれば人工漆膜を作る事が出来ると予想される。勿論、この配合物は生き物である酵素を含むためにその活力を保護はしても減じるものであってはならず、水を保持して漆様エマルジョンになり、漆様の塗料・塗膜に成らなければならない。筆者らが合成したウルシオール類似物質、4-リノレニルカタテコール、[4-(9',12',15')-オクタデカトリエニルカタテコール]に小田圭昭教授が調製した人工ラッカーゼ酵素（ピクノポラス・コクシネウスの分泌物）、第3成分として漆のガム質と含窒素物に相当する物質として水溶性キチン化合物（後出）と水を配合し、ガラス板に塗布して30°C,80%RHの漆室中で乾燥させた。その塗布膜の乾燥経過は図3に示されているが、短時間に指触乾燥し、概ね天然漆の乾燥と同様の経過を辿り、むしろ膜の硬化は速やかで硬度は大きい。三日程で Sward-Rocker 硬さは約30に達し、10日程で硬度50になる。因みに硬度比較の標準になるガラス板の価が100であるから、50という硬さは漆器として実用し得る数値である。この人工漆膜は天然漆が少し黒みのある鉛色の膜に乾くのに対し、明るい淡黄色であるのが特長である。淡色であるから、顔料色素を和して着色するのに有利で、とくに朱合漆として朱を発色させるのに良い。⁽⁶⁾

カルボキシメチルキチンアンモニウム塩

上例の人工漆の処方には、漆の含窒素物の代りにカルボキシメチルキチン⁽¹⁵⁾のアンモニウム塩を加えた。アミン化合物は塩基性で通常は激烈な生理作用を有する物質が多いか

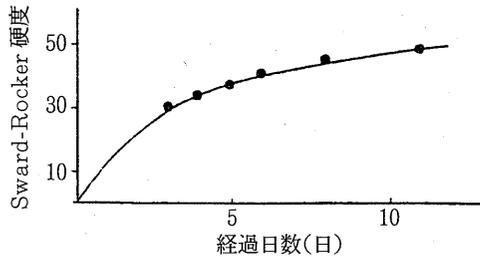


図3 人工漆液塗膜乾燥経過

ら酵素の如き繊細な性質の物質には毒作用を示す心配が多い。近時医療にも多用されている蟹の甲殻から得られるキチン・キトサンはアミノ多糖で性質も優しくて良いが水溶性でない。水溶性のカルボキシメチルキチンのアンモニウム塩が適当であると考えて調製して使用した。

上記の人工漆は3種類だけの人工物の混合であるが、⁽⁶⁾膜は硬く、アルコール綿による摩擦試験にもよく耐える結果が得られた。

この膜の弾性率、損失弾性率の温度依存性が京都工業試験場 大藪 泰氏の下で測定された。南方産カンボジア漆の膜に似ているという結果を報告した(図4)。⁶⁾

6. 結論

漆乾燥の第一段の反応としてウルシオールキノンの二量化に始まる熊野谿説機構以外に、ウルシオールキノンと含窒素物のアミノ基との反応の存在を提案した。人工漆の乾燥実験に人工アミン物質のカルボメトキシキチンのアンモニウム塩を加えることによって合成ウ

ルシオール類似物質の乾燥を完了させる結果を示し、アミン物質が寄与する事実を証明した。

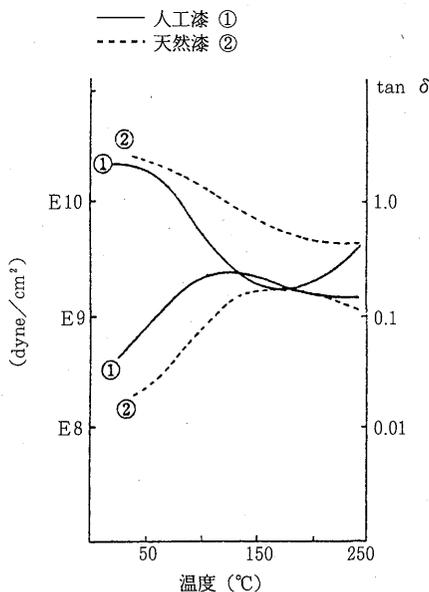


図4 人工漆、天然漆乾燥膜の弾性率、損失弾性率の温度依存性

引用文献

- (1) L. F. Fieser & M. Fieser『Advanced Organic Chemistry』Reinhold Pub. (1961) p.989, 857; G. Scott『Atmospheric Oxidation & Antioxidants』Elsevier Pub.,(1965) p.24, 66
- (2) 熊野谿 従「漆の材料科学と漆工」『塗装工学』26, 258~260,(1991)
- (3) I.Shiihara, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 70. 3129 (1997)
- (4) 鈴鹿清之介 日特175,512号
- (5) 真島利幸「漆主成分研究の回顧」『化学実験学』II, vol.13 河出書房 (1945), p.604
- (6) 寺田 晁, 小田圭昭「人工漆塗料」『塗装工学』26, 265~274,(1991)

- (7) 松井悦造『漆化学』日刊工業新聞社 (1963) p.29, 63
- (8) 沢口悟一『日本漆工の研究』美術出版社 (1966) p.293~294
- (9) K. H. Gustavson「Some protein-chemical aspects of tanning process」
in『Advances in protein chemistry』M.L.Ansion, J.T.Edsall ed.,
Academic press (1949) p.412
- (10) H. W. Wanzlick「Syntheses with Nascent Quinones」in『Newer
Methods of Preparative Organic Chemistry』vol.IV, W. Forest ed.,
Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr.,(1968) p.139, 143
- (11) 小田圭昭博士から 寺田 晁への私信による
- (12) 見城敏子『色材協会誌』40, 92 (1967)
- (13) 村重素子、寺田 晁『色材協会誌』51, 695~701 (1978)
- (14) 登石健三『古美術品材料の科学』第一法規出版 (1979) p.159
- (15) カルボキシメチルキチン (一丸ファルコスKK製品)

謝辞

小田圭昭博士からラッカーゼ存在下のキノンとアミノ化合物の反応結果例を教示された。深甚の謝意を表す。