

漆器の丈夫さについて¹⁾

寺 田 晁

1. はじめに

わが国においても古代遺跡の発掘品として漆塗りした櫛や陶器などが数多く発見されているが、²⁾ それは漆塗装品の耐久性が大きいためであることはいうまでもない。約6～5千年以前の漆塗り出土物が未だにつややかな表面を持って掘り出される。水中に漬かって酸素に触れることの比較的少なかった漆膜から元の埋葬品が甲であったと判る事もある。鉄は溶けてしまっているが漆膜だけが残ったのである。³⁾ 昔からの鎧、兜がみな漆塗りであったことも、漆は水、特に塩水に強く、漆を焼付けて塗装されている南部鉄瓶の例などから熱にもよく耐えることもわれわれは知っているのである。

このように漆器の丈夫なことはそれに接した経験をもっている人達には例外なく自明の事実として認められているのであるけれども、不思議なことにこれを科学的に定量的に証明しようとする研究は今迄に極く少なかったのである。

2. 漆塗料

漆はウルシ科に属するウルシの木がその樹皮の傷から分泌する樹脂液であり、深刻な皮膚カブレを生じることで周知であるが、ここでその生産と科学知識の概要を説明しておくことが適当であると考える。

2. 1 天然漆液の成分と組成

現在日本で消費されている漆は主に中国産で約250t/年ばかりの輸入である。国産は5t/年ばかり、他に朝鮮半島でも数十t(?)生産されているが、これは殆んど朝鮮半島内で消費されている。日本、中国、朝鮮の木の種類は

同じで、*Rhus Verniciflua* Stokesである。他にベトナム、カンボジア、タイ、ビルマ、台湾産のものが少量ずつ輸入されているが、樹の種類が異なっていて、ベトナム、台湾のものは *Rhus Succedanea* L. Var. *Dumortieri* Kudo et Matumura、カンボジア、タイ、ビルマ、ラオスなどは *Melanorrhoea Usitata* Wall.⁷⁾ であるとされている。ブラジル、台湾のものはベトナムの木を移植した。

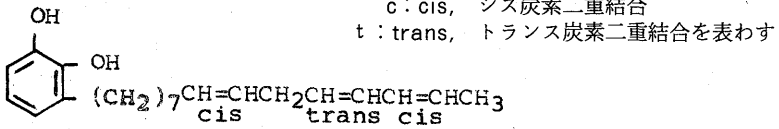
樹種が異なるからそれぞれの木から採った漆は含有する成分と割合も違うが、鈴鹿清之介氏が1958～1959年当時に入手した各国産漆液の詳細にて多数の分析結果を公表しておられるが、⁶⁾ それを筆者が要約すると表1のようになる。

漆液の分泌量が少量で高価であるから、古くから混ぜ物をして、主に荏油、桐油などの乾性油であったが、量を増して売ることが行なわれてきた。表1はできるだけ生のままの試料を入手することに努めた結果の成績であるけれども、常に各国産漆液に関する恒数ではない。しかし大略の組成はこのようなものである。

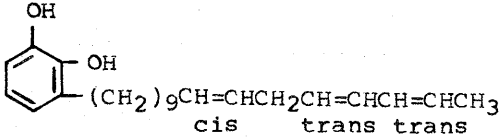
漆塗料で重要な成分は表1に示す主成分のウルシオール、ラッコール、チチオールであるが、これらは図1に化学構造式でもって書かれている。多数

表1 各国産漆液の組成⁶⁾

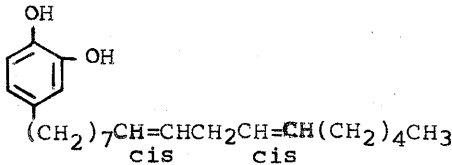
産地	漆液の成分 (%)					合計
	水分	漆主成分 (ウルシオール、 ラッコール、 あるいは チチオール)	ガム質 (多糖類)	含窒素物質 (糖タンパク)	水分	
日本 (岩手県)	10.67	80.00	4.99	2.42	1.85	99.93
中国	32.36	60.10	5.00	1.71	0.84	100.01
台湾	30.16	42.70	17.62	1.90	7.62	100
ベトナム	33.33	44.35	16.98	4.30	1.04	100
カンボジア	27.17	57.16	1.12	7.50	7.05	100
タイ	30.67	59.50	1.41	1.80	6.65	100.03
ビルマ	42.70	34.10	0.66	3.60	19.26	100.32



ウルシオール (日本、中国、朝鮮産漆)



ラッコール (北ベトナム、台湾産漆)



チチオール (タイ、ビルマ産漆)

図1 各国産漆主成分を代表する化合物の化学構造⁷⁾

の人達ちがこれらの成分と化学構造の決定の研究に参加して、今日では詳細が判明している。^{7a,b)} ここではそれぞれの一例を熊野谿 従博士の解説から引用した。*Rhus Verniciflua* Stokes の主成分はウルシオール、*Rhus Succedanea* L. はラッコール、*Melanorrhoea Ussitata* Wall. はチチオールであるとされており、それぞれの主成分は混合物で構成されているが、それらを代表する名前になっている。⁵⁾

表1の成分の意味する処を説明する。漆液は主成分(油質)の中に含窒素物質を溶かしている。その油質のうちにガム質を溶かしている水分が乳濁状に分散している。これを油中水滴型エマルジョンという。さらにガム質には酵素ラッカーゼが含まれていて、これらのすべてが協力して化学的に作用し、空気中の酸素と湿分の働きとによって固化乾燥して、固くて強い塗膜になる。

各成分は互に分離することができるから、その結果として表1の数字が各成分の分析値として示されているのであるが、分離したこれらの成分すべてを適当に混ぜ合せると再び元の漆液と同じように働くが（漆液の再編成という⁸⁾）、そのいずれの成分を欠いても漆液は固化せず、漆膜とならない。但し150~200℃以上で塗装する熱を以て固化させるいわゆる“焼付漆”では主成分のみでも目的を達することができ、極めて強い塗膜を作る。

ゴム質は80%が分子量22,000, 77,000の多糖で、D-ガラクトース、4-O-メチルーD-グルキユロン酸の縮重合物であるとされているが、^{7b)} 特筆すべきは銅を含む酸化酵素ラッカーゼを含んでいて、これが触媒となって空气中から酸素を摂取して主成分の酸化を行い、同時にこの酸化生成物キノンが共存する含窒素物質や多糖と化学反応して、不溶、不融化して初期の漆塗膜を生じるのである。

酵素ラッカーゼの分子情報、化学作用などはかなりの部分が明らかにされている。^{7b)} ラッカーゼは生きているので熱、強い化学薬品などで失活するから、漆はもはや焼付漆の手段以外では、その特性である室温乾燥しなくなる。

これらの化学的知識の集成から、現在では各成分に近い物質を人工的に合成し、それらを混ぜ合せることによる人工漆の開発が進んで実用の段階に到達している。⁹⁾

2. 2 精漆法

表1の生漆液は水分が多きに過ぎて艶のよい塗りは得られないので、漆エマルジョンをよく磨って混合し、水分を蒸発させて水分3%近くの組成にする。これを“くろめる”とっている。昔は日光の下で平たい木製容器、盥に入れた生漆を丁稚が大きな櫛のような^{へら}でかきまぜた。今は多少機械化されているが、精漆の原理は変らない。

加熱すると水分の蒸発は早い^が40℃を超えると酵素ラッカーゼが死滅して漆は乾燥しなくなる。また3%より水分を少くしても乾かない。乾性油その他を添加して艶や乾燥時間を調整したりすることは精漆業者の秘法であるが、漆は“まぜもの”が少い素のままのものが丈夫であるとする考え方が基本にあって、これも昔から変わっていない。

3. 漆塗りの丈夫さについて

3. 1 例えば伊藤清三氏は日本産精製漆からの漆塗膜の耐熱、耐化学薬品の性質について、昭和十年代の頃の研究結果であるとして記述しているが、以下の通りである。¹⁰⁾

- ①耐熱性は200℃で10時間加熱しても僅かに光沢を減じただけで皮膜に変化を生じなかった。
- ②化学薬品に浸漬しての試験では、耐酸、耐溶剤性についてはこれは室温での成績と考えられるが、次の表2の如くであった。

表2. 日本漆膜の耐酸、耐溶剤性¹⁰⁾

試薬(濃度%)		試験時間	塗膜の状態
硫	酸 (80)	24時間	異 状 な し
	” (35)	1 週間	”
硝	酸 (30)	24時間	光 沢 や や 減 少
	” (15)	1 週間	異 常 な し
塩	酸 (30)	24時間	”
苛 性 ソ ー ダ (水酸化ナトリウム)	(50)	1 週間	光 沢 や や 減 少
ア ル コ ー ル	(90)	”	異 常 な し
エ ー テ ル	(100)	”	”
ガ ソ リ ン	(100)	”	”

この成績を見ても漆が極めて耐酸耐化学薬品性であることがわかる。他の塗料にこのように強いのはあまり例が見られないのであるが、漆はフェノール性物質であるから、上記の苛性ソーダによる成績にもかかわらずアルカリに弱いことが予想されるのである。恐らく加熱すればひとたまりもないであろう。

3. 2 漆塗装と合成樹脂塗装品の吸水、吸湿の比較

脇田 実、小島政一両氏¹¹⁾ はヒノキ材を用いて本堅地を施したものに漆とポリウレタン塗装（現在、合成漆と稱して一般市場に出廻っている合成樹脂塗料）を塗って所謂“春慶塗り”製品を作った。花器、水盤に使用する目的で吸水と吸湿量の変動を調査した。注水したとき水盤では漆塗りは1週間

後に0.15%の重量増加を示してその以上の変化はなかったが、ポリウレタン塗装では2週間目0.40%、3週間目0.60%増加と水盤、花器共に吸水量が増加した。これはついには破壊することになる。

3. 3 春慶花器の吸水防止の下塗り改善の報告

小島政一氏は¹²⁾ ヒノキ、トウヒ材に漆、ポリウレタン塗料を用いて試験したが、施した塗装方法の範囲内であるが、完全に吸水を遮断する効果は得られなかったが、生漆を最初に塗布したものは防水効果が他と比べて顕著であったことを認めた。因にトウヒ材はヒノキ材より概して吸水量が多かったという。

3. 4 漆塗装およびポリウレタン塗装椀（市販品）の溶出試験について¹³⁾

村重素子氏と寺田 晁は漆塗装とポリウレタン塗装椀（代用漆）の酢酸による溶出試験を行った。市販の漆椀5種類とポリウレタン塗装椀2種類を対象として試験したもので、品質は並等品であった。

4%酢酸で60℃で30分から7時間の抽出を行い、顔料色素の金属の溶出を調べた結果はカドミウム、クロム、水銀が用いられていたにもかかわらずいずれも不検出の良い成績であった。摺漆椀では7時間の溶出で鉄が1ppm程度溶出されたが、当時定められていた基準値（厚生省告示434号）以内であった。

この抽出液について過マンガン酸カリウム消費量を測定したが、いずれも30分値が10ppm以下であって規定の試験法による規制値をクリアーしている。このような並等の品でも十分に基準に合格する結果を示した。この成績を表3に纏めて示している。

この試験の結果を総合して批評を行うと、①～⑦の椀すべてについて規制に合格している。ポリウレタン塗装椀（いわゆる合成漆という）よりも漆椀が強く、朱漆よりも黒漆椀が強い。ポリウレタンは溶出が長時間に亘ると急速に劣化することが判るのである。

3. 5 Shopping Guide “お椀” について。「暮しの手帖」¹⁴⁾ から

蓋付でなく、加飾もない市販のお椀22個を求め、できるだけ実用に近いテストのために90℃のみそ汁を注入して耐性を調べた。当時の価格で

表3 4%酢酸60℃における溶出試験^{a)}過マンガン酸カリウム消費量^{b)}

抽出時間 碗 試料	1/2	1	2	3	4	5	6	7時間
①	0	3.1	6.3	6.3	9.4	12.5	12.5	12.5 ppm
②	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	6.6
③	3.3	4.0	6.0	8.2	11.2	13.5	16.5	19.7
④	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	6.6	6.6	6.6
⑤	6.3	15.6	15.6	21.9	28.2	56.3	87.6	122.0
⑥	6.3	9.4	9.4	9.4	9.4	12.5	12.5	15.6
⑦	9.4	9.4	12.5	12.5	12.5	15.6	18.8	37.5

a) 厚生省規格434号では蒸留水で60℃、30分間抽出の値を調べることになっている。

b) 4%酢酸抽出液100ml当りの値ppm。

c) 太枠の線は溶出する有機物量の許容基準の境界を示している。従って、②、④の試料では7時間の試験時間後でも溶出量が基準値^{d)}よりもはるかに少ないことが分る。すなわちこの限界線が表中で左にあるもの程溶出試験に弱い。

d) 10ppm以下であること

- ① 朱漆碗、素地はトチ
- ② 黒漆碗、素地はケヤキ
- ③ 朱漆碗、素地は木乾漆（木粉と合成漆を混合し加熱成型した素地）
- ④ 黒漆碗 “
- ⑤ 黄褐色摺漆碗、素地はケヤキ
- ⑥ 赤色ポリウレタン塗装碗、素地はABS合成樹脂
- ⑦ “ 素地はベークライト合成樹脂

1,000~5,000円のものであって、色は主に赤と黒の漆を内外に塗ってある家庭日常向きのいわゆる漆碗である。

碗の素地は木製の厚手、薄手のもの、プラスチック製といわゆる木乾漆のものも混じっている。

試験法は90℃のみそ汁を注入して箸でかき廻し、10分間置いて汁を空け、茶碗を重ねて流しに運ぶ。ぬるま湯で洗ってすぐフキンで拭いて1時間休ませる。これを700回繰り返した。これは2年間毎日使用したことに相当する。

因みに厚手木製椀が熱のさめ方が遅く、また漆器は洗剤がなくとも汚れがよく落ちるのが特長であるといっている。

結果としてキズができ色が変った。赤は黒味が抜けて明るい色になり、黒は淡く茶色っぽい羊かん色になった。

もちの点については価格によるかわりはなかったという。

表面が漆塗りであることは20個共同じであるから素地の乾燥や下地に手間、暇をかけることが大切であると結論している。しかし、どんなにしっかり作ってあっても、毎日使えば10年が限度であるとは専門家の意見が一致しているとも付け加えている。

3. 6 漆塗膜の物性に関する研究から¹⁹⁾

漆の塗膜は硬くて柔軟性に富んだ理想的塗膜であるといわれるが、一般に塗膜の場合には硬さと柔軟性は相反する二つの性質であるから、実用的には同時に調和して持たせる必要がある。この観点から阿佐見 徹、大藪 泰両氏は、市販ロイロ漆からの漆膜を対象に動的粘弾性と応力～ひずみ性の経時変化を詳細に調べた。

- (i) 漆膜は日を経るに従って硬化が進み約半年で落ち付く。分子間の橋かけ密度が上昇するからであるが、酵素ラッカーゼの触媒する第1段の硬化がすみ、さらに日時を経過するとウルシオール側鎖部分(図1)の二重結合が関わる重合反応が進むことによる。
- (ii) 漆膜の実用的物性を知る上で重要な応力～ひずみ性は抗張力が90日まで増加傾向にあった。一方、破壊伸びが14～30日後まで減少し、その後90日まで安定していた。破壊伸びが14～30日後も低下せず抗張力が増すのは、硬くて柔軟性のある塗膜になっていることを示し、90日後の抗張力が高く、伸びも抗張力の値を加味すると比較的大きいことから、漆膜の強靱性が確認されたと結論している。

4. 漆の耐光性

漆塗装物が光に弱いとはしばしば指摘されるところであるが、古建築物に漆塗りされて、その耐用年数も数十年に及ぶこともわれわれが経験しているところである。また漆塗りは仕上がった後から段々と色が透けて鮮明になるが、この透けた後に極めて強くなるという古い漆工芸家もあって難しい問題であ

り、実情は不明であった。

豊島 清博士は漆膜に対する紫外線の作用を基礎的に調査して最近「漆塗膜の紫外放射による劣化の研究」にその成果を纏められた。¹⁷⁾ それによると、

- (i) 漆膜の劣化の程度を視認することはむづかしいことであるが、膜表面に“曇り”の出現する点を以て一応の目安となし得ることを発見した。

さらに綿密な実験と計算によって以下のように結論している。

- (ii) 紫外線照射で膜は表面から分解して重量が減少するが、紫外線源UV-C (ナショナル殺菌灯)、UV-B (同、健康線用蛍光灯)、UV-A (同、複写用蛍光灯)を用いて、3861時間の照射を行なった結果、膜重量の減少は夫々1.45, 0.790, 0.097mg/cm^2 であることになり、その比は14.9 : 8.14 : 1である。当然ながら短波長紫外線、ここではUV-Cの作用が最も強く、UV-Bがこれに次ぐが、これらの光が地上に到達することは少いので、われわれの生活にはUV-Aが最も関係が大きいのである。

以上からさらに計算によって、

- (iii) 太陽放射光によっては快晴正午の光度では1321時間 (55日) で曇りの出現となるであろう (0.36mg/cm^2 の重量減少、膜厚は 3.1μ の減少)。
- (iv) 大阪の例では観測による年間積算エネルギーは上記(iii)の約1/7になるから、約385日 (約1年) で表面に曇りが現われる計算になる。
- (v) 屋内では光の照度が屋外の1/50~1/100とされているから、50~100年で表面の曇りが現われると推定した。

5. 結論

塗膜は薄層であるから透水を全く零にすることはむかしいことである。¹⁸⁾ 素地と膜の間に水が入れば離れてしまうから、素地と膜との接着が充分であるように工作して水を受け付けないようにしなければならない。これを下地作りというが、先ず素地に十分に漆を吸収させて目潰しをする。表4は丸盆の漆塗りに箆島鉦一師の推奨する製作法であるが、¹⁹⁾ これは昔から漆塗りに施されてきた正統な方法でもある。

表4 木製丸盆の漆塗装法の1例*

① 素地研磨	サンドペーパー #240使用。
② 素地固め	生漆をヘラで素地にしごき付ける。
③ 研磨	
④ 布貼り	姫糊40+生漆60を練り、素地に付けた上に麻布をヘラで押えて貼る。木部の補強。
⑤ 地付け	錆漆（地の粉+生漆）
⑥ 研磨	
⑦ 錆地固め	濾過済みの生漆を全面に塗る。
⑧ 下塗	黒漆を塗る。
⑨ 中塗	”
⑩ ”	洗朱で着色した漆を塗る。
⑪ 上塗	朱合漆を塗る。

*夫々の塗る工程の前に表面を平にするために朴炭または細かい耐水ペーパーで水研ぎと清拭する工程が入っている。

耐光性の改善については、次の点を先ず知っておく必要がある。それは、有機化合物を構成する原子間の結合（解離）エネルギーは大略表5のような数値である。これ以上の光エネルギーを受取ると分解する。

豊島博士が4の試験で使用したUV-C～UV-Aの紫外線のエネルギーはCで主波長254nmが112.6 kcal/mol、B、305nmで93.8 kcal/mol、A、370nmで77.3 kcal/molである。²⁰⁾ 漆膜はこれらの波長の光をすべて吸収するから光分解を免れることはできない。他に多くある合成樹脂塗料も同じようなものである。入射光は漆塗料中に加える無機色素の顔料の粒子で可成り遮ることができる。すでに昔から行われているように、漆塗りは薄く塗り、何回も塗り重ねることが大切である。

表5 原子の結合(解離)エネルギー^{a)} (kcal/mol)

C-H	99	C=C	146
N-H	93	C=N	147
O-H	111	C=O	179
C-C	83	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	85
C-N	73	C ₆ H ₅ CH ₂ -C	72
C-O	86	CH ₂ =CHCH ₂ -H	87
C-F	105	CH ₂ =CHCH ₂ -C	74

a) 平均値²⁰⁾

最後に一言でいえば、漆は耐熱、耐水、耐薬品性で、また硬くてよく接着する材料である。塗装法を適切にして用いるならば他に優る塗料であると結論することができる。

文献

- 1) 漆類似物質の合成、XIX報とする。
- 2) 国立歴史民俗博物館編、“漆文化—縄文・弥生時代—” (1994) 同博物館
- 3) 小林行雄、“古代の技術” 塙書房 (1989) p.128
- 4) 伊藤清三、“日本の漆” 東京文庫出版 (1979) p.43
- 5) 松井悦造、“漆化学” 日刊工業新聞社 (1963) p.3
- 6) 鈴鹿清之介、工芸研究 No.29 1~13 通産省産業工芸試験所 (1961)
- 7) 熊野谿 従 a) 化学と工業、36、189 (1983)、b) Jasco Report、33、No.2、(1991)、p.15~29
- 8) 鈴鹿清之介、日本特許 175512号
- 9) 寺田 晁、小田圭昭、塗装工学、26、52 (1991)
- 10) 文献 (4)、p.86
- 11) 脇田 実、小島政一、岐阜県工業試験場業務報告、p.41
- 12) 小島政一、昭和55年度岐阜県工業試験場業務報告、p.20
- 13) 村重素子、寺田 晁、色材協会誌、51、695~701 (1978)
- 14) 雑誌「暮しの手帖」No.99、102~108 (1985年11、12月号)
- 15) 阿佐見 徹、大藪 泰、京工試研究報告、No.17、70~75 (1989)
- 16) 文献 (3) p.134

- 17) 豊島 清、“漆塗膜の紫外放射による劣化の研究” 豊島漆研究室発行 (1994)
- 18) 高分子と吸湿委員会編、“材料と水分ハンドブック、吸湿、防湿、調湿、乾燥” 高分子学会 (1968)、p.331~351、702~712
- 19) 箴島敏一、AFCC、UC 講座資料、No.2、131
- 20) A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, “Introduction to Organic Chemistry”, 2nd Ed., Macmillan Pub. (N. Y.) (1981)、p.1194~1195
- 21) R. O. Kan, 中田尚男訳、“有機光化学反応” (1968)、丸善 (東京) p.2