

成分均質化处理による漆の力学的特性の改善*

小林 正信**、東矢 恭明**、町田 俊一**

成分均質化处理が漆の力学的特性に及ぼす影響を調べた。国産と中国産の4種類の漆の均質化处理前後の成分組成、硬化時間、付着性および引張強度を測定し、次の結果を得た。

- (1)全ての試料について硬化時間の短縮効果は認められなかった。
- (2)生漆は力学的特性の向上が期待できるが、精製漆は強度低下の傾向が見られた。

キーワード：漆、均質化处理、力学的特性

Improvement of Dynamic Characteristics of Japanese Lacquer by Ingredient Homogenizing Processing

KOBAYASHI Masanobu, TOYA Yasuaki and MACHIDA Toshikazu

The influences of ingredient homogenizing processing to dynamic characteristics of Japanese lacquer were examined. About four kind of Japanese lacquer before and after processing, the ingredient composition, hardening time, adhesion and tensile strength were compared. The results are as follows:

- (1) The shortening of hardening time was not recognized about all samples.
- (2) Dynamic characteristics of raw lacquer improves by processing, but, as for the refined lacquer, strength tends to deteriorate.

key words : japanese lacquer, homogenizing processing, dynamic characteristic

1 緒 言

古来より漆は優れた天然高分子材料として日用品や美術工芸品に塗装されてきた。今日、機能性材料としての漆の新たな側面も明らかになってきている。人体や環境への有害物の危険性が社会的問題として注目される現在、工業製品塗装をはじめとする新分野で低環境負荷で人体にも害のない漆塗装の活用が期待される。これまでも漆塗装が車やコンピュータなどの工業製品へ行われた事例はあるが、いずれも漆を含有する合成化学塗料による塗装が多く、天然漆だけによる塗装は行われていない。その理由は、塗膜強度や硬化特性に天然材料固有の個体差が大きいこと、製作工程の複雑さと硬化時間が長いこと、などである。量産品への純漆工業塗装が可能になれば、漆本来の特性を最大限に生かした付加価値の高い塗装を実現することができる。

本研究は、平成15年～16年度の2ケ年で、工業分野をターゲットとする量産向け純漆塗装法の確立と製品応用を検討する。初年度目は、全国第一位の生産高を誇る本県浄法寺町産漆の優位性を力学的特性の面から中国産漆と比較検討した。また、工業塗装に適する漆に調整するための均質化处理の効果を検証した。漆の成分均質化处理とは、ロールミル精製法に代表される漆成分を高度に分散させる処理を指し、漆の硬化時間や塗膜特性の改善に効果があると言われている¹⁾²⁾。漆の硬化特性や力

学的特性における天然材料固有の個体差の解消ができれば、漆材料の規格化や塗装方法の画一化が可能となる。

2 実験方法

浄法寺産漆の優位性と成分均質化处理の効果を検証するため、成分均質化处理前後の試料について、成分分析と硬化時間および塗膜強度を測定し、比較検討した。

2-1 試料

実験に用いる試料を文献¹⁾²⁾を参考に図1に示す装置で均質化处理した。装置右側の3本のロールが試料混練部である。回転するロール上に装置奥から試料を投入し、手前側のロール部で均質化された試料を採取する仕組みである。



図1 均質化处理に用いたロールミル装置

* 県産漆液の物理特性評価に基づく工業材料化の検討（基盤的・先導的技術研究開発事業）

** 特産開発デザイン部

表1に装置の仕様と今回行った処理条件を示す。予備実験として5回処理した試料の硬化時間等の特性変化を測定したが、処理前後の差が見られなかったため、表1の処理回数を設定した。

表1 均質化処理条件

装 置 名	卓上型3本ロールミル RMA-1M (株式会社入江商会製)
ローラー寸法	φ63.5mm (径) ×150mm (長さ)
ローラー材質	アルミナ
ローラー回転数	15.1/36.5/89rpm
処 理 回 数	10回
処 理 量	100g
処 理 環 境	20℃、40%RHの室内で処理

均質化処理は2産地（浄法寺産、中国産）の生漆（キウルシ）および素黒目（スグロメ）漆の計4種類について行い、表2に示す均質化処理前後の8試料により実験を進めた。以下、本報告中では表2の分類記号で試料表記する。

なお、生漆とは採取した漆からゴミを取り除いたものであり、素黒目漆はナヤシ（攪拌）とクロメ（加熱攪拌）の精製工程を経て、漆成分の酸化重合反応を促進し、水分含有量を調整した漆である。本実験では漆の個体差が処理によりどのように特性変化するかを比較検討するため、試料に用いた生漆とは異なる漆から精製した素黒目漆を用いた。

表2 実験に用いた試料

No.	産地	種類	均質化処理	分類記号
1	浄法寺	生 漆	無	jk
2	浄法寺	生 漆	有	jkr
3	浄法寺	素黒目	無	js
4	浄法寺	素黒目	有	jsr
5	中 国	生 漆	無	ck
6	中 国	生 漆	有	ckr
7	中 国	素黒目	無	cs
8	中 国	素黒目	有	csr

2-2 成分分析

漆の定量的評価を進めるうえで、試料の成分組成を特定する必要があることから、成分分析によりウルシオール、水分、ゴム質、含窒素物の各成分含有量を測定した。分析方法は、水分量を加熱減量法により、他の成分を重量法により測定した（表3）。

2-3 硬化実験

試料の硬化現象を図2のRC型ドライングレコーダ（太佑機材株式会社製）で24時間連続測定した。ガラス板（25mm × 350mm）に試料をアプリケーションで0.2mm厚に均一に塗布したものを、25℃ 75% RHの雰囲気中で硬化させた。本装置は、ガラス板上の試料の上を一定速度で

表3 成分分析法

加熱減量法(水分の測定)

- 1. アルミ箔(約5cm角)の乾燥重量を測定。
- 2. アルミ箔に漆(約1~2g)を乗せ重量測定。
- 3. 約120℃のホットプレートで20分程度加熱。
- 4. 水分蒸発後の総重量を測定。
- 5. 水分量は下式で求める。
 $水分(\%) = \frac{減少重量(g)}{漆重量(g)} \times 100$

重量法(ウルシオール、ゴム質、含窒素物の測定)

- 1. ビーカーに漆(約1~2g)を入れ重量測定。
- 2. エタノールを適量加えて静かに攪拌。
- 3. 乾燥ろ紙の重量測定。
- 4. エタノールでろ過(溶解物=ウルシオール)。
- 5. 残留物が残るろ紙の乾燥重量測定。
- 6. ろ紙を熱湯ろ過(溶解物=ゴム質)。
- 7. 残留物の乾燥重量測定(残留物=含窒素物)。
- 8. 別途測定した水分量より、各成分は下式で求める。
 $ウルシオール(\%) = \frac{エタノールろ過減少量(g)}{漆重量(g)} \times 100 - 水分(\%)$
 $ゴム質(\%) = \frac{熱湯ろ過減少量(g)}{漆重量(g)} \times 100$
 $含窒素物(\%) = \frac{残留物(g)}{漆重量(g)} \times 100$

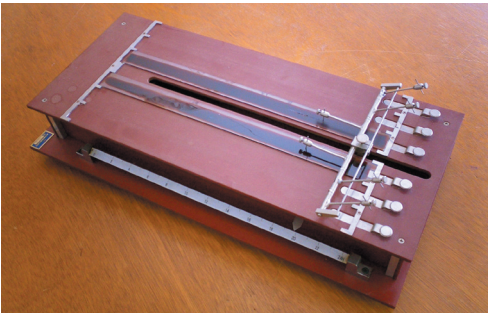


図2 ドライングレコーダ

動く針の軌跡から試料の状態変化を読み取る仕組みである。漆を本装置で計測した場合、硬化が進むと徐々に針の軌跡が試料上に残り始める（初期硬化点）。その後試料表面が硬化すると、針により表面の薄膜が剥がれる現象が起こる（表面硬化点）。さらに内部硬化が進むと針は塗膜上に乗る（内部硬化点）、硬化が進むにしたがい軌跡は消える。以上の各変化点について、試料上の発生位置から時間を算出したものを硬化特性とした。

2-4 塗膜付着力測定

塗膜強度を評価する一つの指標として、他材料への付着力を図3のエルコメータ106（太平理化工業株式会社製）により測定した。基盤には表面粗さが均一な厚さ20mmの鋼板を用いた。試料を均一に塗布するため、ガイドとなる2本のセロハンテープ（厚さ0.05mm）を鋼板上に約10cm幅で平行に貼り、ガラス製スクイージーで試料を塗布した。試料は25℃ 75% RHの雰囲気中で硬化させ、塗布後100時間経過後にドリー（アルミ製、直径20mm）と試料を2液性エポキシ接着剤で接着し、さらに

24 時間の室温放置後に実験した。15℃の室内で各試料 6 回測定した平均値を求め、試料の付着力として評価した。

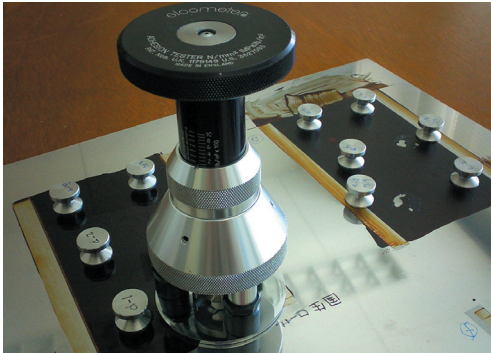


図 3 エルコメータによる付着力測定

2-5 塗膜引張試験

塗膜引張強度と伸度を引張試験機（図 4）で測定した。試験片はガラス板に試料を塗布して 25℃ 75% RH の雰囲気中で硬化させ作成した。膜厚を均一にするためには 2-4 と同様の方法を行い、一度の塗装膜厚では試料取り扱い時の破損が予想されたことから 24 時間毎に計 3 回塗り重ねた。得られた塗膜（厚さ約 0.1 ～ 0.15mm）は最終塗布から 48 時間経過後にガラス板から剥離し、試験寸法に切断加工した。さらに 100 時間経過した時点で塗膜引張試験した。各試料 5 回試験し、破断までの最大点応力と破断点伸度の平均値を求め、試料の引張強度とした。装置の仕様と試験条件を表 4 に示す。



図 4 引張試験装置

表 4 引張試験条件

装 置 名	テンシロン万能試験機 RTC-1210A (株式会社オリエンテック製)
ロードセル	500N (UR-500N-D)
ジョウ	500Nエアジョウ (OJ-JFAS-500N)
試料寸法	8mm×100mm
ジョウ間距離	30mm
引張速度	2mm/min
雰囲気	20℃、40%RH
データ処理	引張試験用解析ソフト MSAT0002 (株式会社エー・アンド・デイ製)

3 実験結果及び考察

3-1 成分組成

試料の成分分析結果を表5に示す。表中の網掛けが均質化した試料である。均質化処理は漆の成分組成に関わらず水分を約1%台にまで揮発させ、成分の個体差を減らす効果があることがわかった。なお、目視では処理前後の粘度変化はほとんどなく、色は精製漆に近い茶褐色に変化した。

表 5 成分分析結果

試料	ウルシオール	水分	ゴム質	含窒素物
jk	75.1	16.9	6.7	1.3
jkr	90.2	1.4	6.7	1.6
js	90.3	1.8	5.3	2.6
jsr	92.3	1.1	3.6	3.1
ck	82.4	6.8	8.6	2.2
ckr	86.6	1.8	9.2	2.4
cs	96.2	1.3	1.5	0.9
csr	94.0	1.3	2.8	1.9

(%)

3-2 硬化時間

ドライングレコーダの軌跡から硬化過程を読み取った結果が図5である。均質化処理で硬化時間が短縮したものはなかった。特に国産生漆では処理による硬化遅延が著しく、完全硬化までに100時間以上を要した。結論として均質化処理による硬化特性の改善効果はなく、逆に硬化遅延を引き起こす場合もあるといえる。

この結果について、漆の硬化メカニズムを踏まえて原因を考察したい。まず、均質化処理による水分量の減少が考えられる。水分量の少ない漆は一般的に硬化が遅い傾向があるためである。次に、漆の硬化特性を左右する酵素ラッカーゼの性質を考慮すると熱による変性の可能性が考えられる。ラッカーゼの活性は約50℃以上で低下し始めるため、約50℃以上の温度に曝した漆は硬化しにくくなる性質がある。ロール混練時に何らかの局所的な発熱が起こり、それによりラッカーゼが失活した可能性が考えられる。さらに、均質化処理工程を一種の精製工程と考えると、通常の精製直後にも硬化特性の悪化

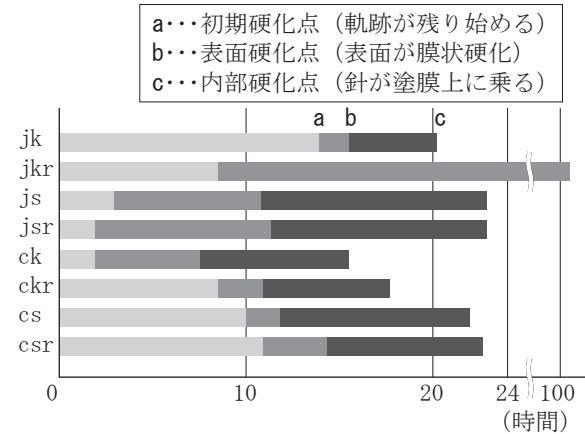


図 5 漆の硬化時間の比較

を示す場合があり、それと同様の現象と捉えることもできる。いずれにしても、これらの相互作用による現象と考えるが、現時点で原因究明するまでは至っていない。

3-3 漆塗膜の強度

漆塗膜の強度は、図6および図7の結果であった。グラフはそれぞれの実験結果を平均値で表したものである。傾向としては、生漆が素黒目漆より強く、国産漆が中国産漆より強い。一般的には素黒目漆のほうが生漆よりも強いと言われており、この結果は一般的認識と相反するものであるが、今回の試料がそれぞれが全く素性の異なる漆であるため、その特性差によるものと考えられる。

均質化処理の効果については、全試料ともに元々の個体差を凌駕するほどの処理前後の変化は見られなかった。生漆では強度向上する傾向が見られたが、素黒目漆では逆に強度が低下した。素黒目漆では破断点伸度の変化も大きく、生漆よりも伸びやすい性質に変化した。これは、分子間結合力が低下していることを示している。この結果から、素黒目漆には均質化処理が過度の精製処理となり、すでに促進されている酸化重合反応に悪影響を及ぼしてしまい、逆に生漆にとっては通常の精製と同様の効果があるのではないかと考える。

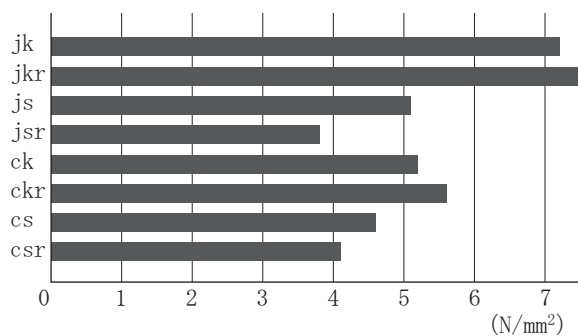


図6 漆の付着力の比較

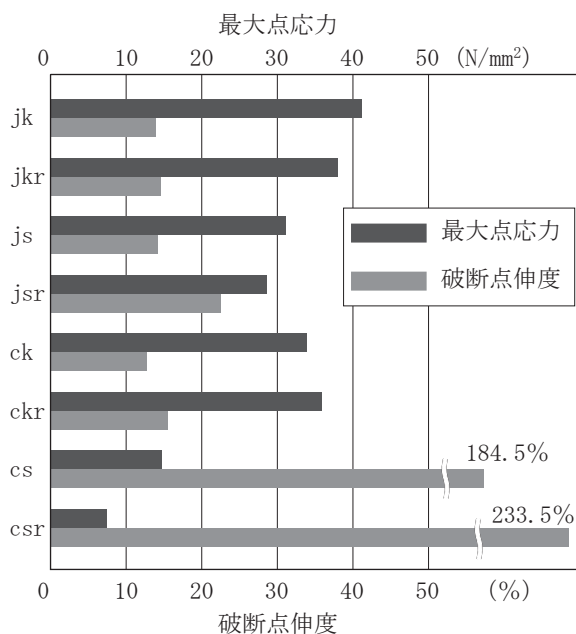


図7 引張試験での漆の最大点応力と破断点伸度

3-4 均質化処理の効果

今回の実験より、均質化処理は漆の種類によってその効果が異なり、場合によって硬化時間を遅延させ強度低下を引き起こす可能性があるといえる。均質化処理により水分量が大幅に減ることで、成分組成の個体差を減少することは可能であるが、硬化時間や強度特性についての個体差の減少傾向は確認できなかった。この結果は漆の成分組成を調整するだけでは硬化特性や力学的特性の向上を図ることが困難であることを示唆している。漆の諸特性の改善には、漆の主成分であるウルシオール重合度や酵素ラッカーゼの活性度合などの化学的特性も踏まえた処理方法を検討する必要がある。

均質化処理の条件についても、今回は一通りの条件しか検討していないため言及できないが、回数、処理速度、温度などの条件により効果が異なることが考えられる。均質化処理の有効性について結論づけるためには、これらの様々な処理条件での実験に基づく比較検討を行なったうえでの判断が必要である。

3-2、3-3でも触れたが、均質化処理は一種の精製工程と捉えることができる。化学的な裏付けを取るには至っていないが、今回の実験結果からは、特に生漆に対して有効な処理で、精製漆については強度低下などの悪影響を及ぼす可能性がある結論づけたい。

4 結 言

本研究で得られた知見は以下のようにまとめられる。

- (1) 国産漆は強度に優れるといわれているが、本実験からも同様の結果が得られた。
- (2) 均質化前後の大幅な漆の硬化時間や力学的特性の改善効果は確認できなかった。
- (3) 生漆は均質化処理を行うことで力学的特性の向上が期待できるが、素黒目漆などの精製漆には強度低下をもたらす。

平成16年度は具体的な量産塗装技術の開発と製品への応用を検討する予定である。特に工程数や硬化時間の面で他の塗装と比較して効率の悪い点が漆塗装を工業化する場合の問題点と考える。均質化処理によるこれらの改善も引き続き検討していくが、硬化時間の短縮に重点を置き、新しい視点からの技術開発についても取り組んでいきたい。

本研究を進めるにあたり、材料技術部佐々木英幸部長には、引張試験に関する実験方法並びに結果の評価に関する助言をいただいた。この場を借りて謝意を表したい。

文 献

- 1) 大藪泰、阿佐見徹、山本修、田嶋秀起：色材、65、349(1992)
- 2) 特公平4-359077