

〔報文〕 テトラクロロ銅(II)酸カリウム二水和物添加による漆硬化の温湿度条件緩和の検討

小川 歩*・早川 典子

1. はじめに

漆は9千年以上前から使用される天然の高分子材料である¹⁾。ウルシノキから採取される漆液主成分のウルシオールは、樹液に含まれるラッカーゼ酵素により重合、硬化する^{2,3)}。その塗膜は耐水性、耐薬品性、耐熱性、抗菌性に優れるという特徴を持つ。日本では木造建造物の外装塗装に漆を用いる例が古くからある。しかし、漆には紫外線に対する耐久性が低いという欠点があり、漆を屋外木造建造物の塗装に用いる際には、その美観の維持と建材の保護のために定期的に塗り直しを行う必要がある。

その際に問題となるのが漆の硬化に必要なとされる温湿度条件である。漆はラッカーゼ酵素により硬化反応が進行することから、適切な硬化は酵素の至適温湿度範囲内でのみ得られる。一般に漆膜の硬化は20～30℃、75～80%rhの温湿度条件で行われ、JIS規格⁴⁾においても乾燥試験、塗膜試験、透明度試験及びみがき試験に用いる試験片は、20℃、80%rhの条件、硬化試験に用いる試験片は20℃、70%rhの条件で硬化させると定めている（以下、漆硬化条件を「温度℃-湿度%」で表す）。

しかし、屋外における漆塗装ではこれらの条件を十分に満たすことは難しく、施工の時期が限られる。実際の施工に当たっては経験による様々な工夫により上記温湿度等の硬化条件の確保が行われている^{5,6)}。この条件を低温低湿側に緩和できれば、冬期や屋外における作業性の向上や施工の効率化に役立つ。

本研究では、銅触媒を添加することで、漆の硬化性および硬化条件を改善することを目的とした。まず、ラッカーゼ酵素の失活により硬化性を失った漆液に銅触媒を添加することで硬化性の再賦活を目指した。次に、木材建造物の外装用漆塗装における硬化に必要な温湿度条件を緩和し、低温低湿下においても適切な硬化性を持つ漆材料の開発を行った。得られた塗膜は各種物理的・化学的性質を観察、分析し、触媒未添加の漆塗膜と比較した。さらに加速劣化試験および食品衛生法に基づく重金属溶出試験を行い、漆塗膜の紫外線耐久性と塗膜中本触媒の水への溶出性を検討した。

2. 漆の硬化機構と硬化剤による硬化性の改善について

漆の硬化は、漆液の主成分であるウルシオールがラッカーゼ酵素により酸化されることで生成するウルシオールセミキノン（図1②）を介して以下のように進行すると考えられている⁷⁾。漆液はウルシオールキノ（図1③）同士の反応によって生成するジフェニル化合物（図1④）や側鎖のオレフィン構造との反応によって生じる架橋（図1⑤⑥）によって流動性を失い、硬化状態に達する。また、これらの反応の後、側鎖の二重結合同士が空気中の酸素を用いた自動酸化反応によりさらに架橋することで（図1⑬～⑮）6ヶ月から1年という長い時間をかけて

*東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻

最大の強度となる。

このように漆の硬化においては酵素反応が開始反応となるため、限られた反応条件の緩和、あるいは酵素活性を失った漆液への硬化性の再賦活について、これまでに様々な方法が検討されてきた。

酵素活性を失った漆液に対してしばしば用いられるのが、活性を有する他の漆液との混合やラッカーゼ酵素の添加である⁸⁾。しかし、この方法では硬化に必要な温湿度条件の緩和は望めない。また、漆液、酵素は高価であることから多量の漆液を要する建造物塗装等への利用は現実的ではない。

工業的によく利用される方法はイソシアネート系硬化剤の添加である。ウレタンプレポリマーやトリレンジイソシアネート等を漆に添加することで、ウルシオールフェノール基と共にウレタン結合を作り硬化する⁹⁾。主に吹き付け塗装用の塗料などとして市販されているが、得られる塗膜は化学的構造が漆とは全く異なる。また、促進耐候試験において一定時間後に著しい劣化を生じることが報告されている⁹⁾。他に有機反応による硬化促進としては、有機シランを漆液と混合する方法がある¹⁰⁾。

ウルシオールによる硬化機構を維持した硬化性改善の試みとして、ラッカーゼ酵素に代わる触媒の添加がある¹¹⁾。低温低湿下における漆硬化では、酵素反応でも金属触媒反応でも反応速度は小さくなる。しかし、酵素反応では、反応速度は限られた温度範囲でのみ大きく、特定の温度範囲以外ほとんど触媒作用を示さない。一方、金属触媒反応では一般的に反応速度は温度に対し指数関数的に増加することから、低温下でも多少の触媒作用を示すと予測される。よって、低温低湿での漆塗膜の硬化を実現できる可能性がある。添加剤を用いずに硬化条件緩和を行う方法としては、予め硬化しない程度に漆を重合させたプレポリマーを作る方法がある^{12,13)}。この方法は鉦漆（いっかけうるし）という名前で伝統技法としても知られている¹⁴⁾。

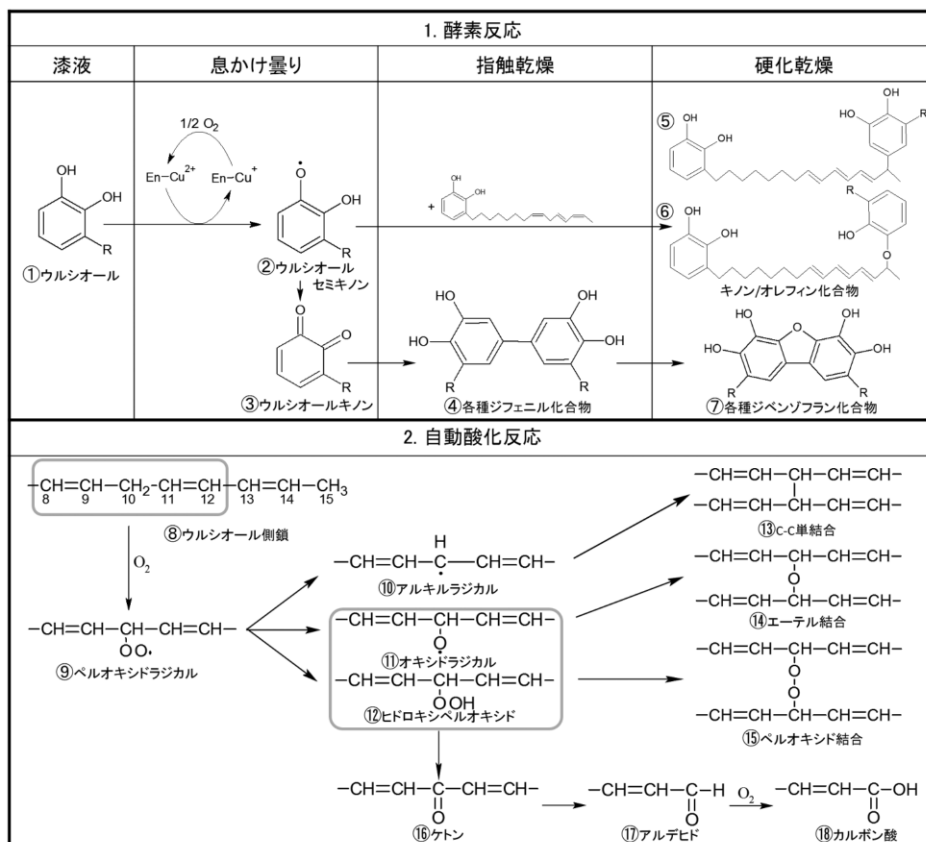
金属塩化物触媒等の添加は、1944年には既に報告されている¹⁵⁾が、単純な化合物の使用にとどまっている。また、適切な硬化速度を得るのに必要な触媒量が多く、漆液に対して数wt%以上に及ぶという課題もある。例えば水酸化銅では硬化速度を通常の漆液並みとするのに、6.0wt%の添加が必要である。

近年、ラッカーゼ酵素の中心元素と同じ銅を含み、高い酸化還元電位を有するテトラクロロ銅(II)酸カリウム二水和物 ($K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$) が室温、75 %rh の条件下で酵素失活させた中国産漆を硬化させることが報告されている¹⁶⁾。この金属触媒による反応により、ラッカーゼ酵素では難しい低温低湿下での硬化性が期待される。本研究ではこの触媒を用いて、漆の硬化が困難な温湿度条件における硬化の実現を目指した。

3. 日本産漆のテトラクロロ銅(II)酸カリウム二水和物による硬化とその温湿度依存性

一般的な漆硬化の温湿度条件において $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ による硬化性再付与が可能か検討した。ラッカーゼ酵素が失活し硬化性を失った日本産漆液に対して $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ 水溶液を添加し、その塗膜の硬化時間測定を行った。この時、比較として同じ銅(II)イオンを含む無機塩である塩化銅(II) ($CuCl_2$) 水溶液による硬化性を検証した。

続いて、触媒濃度と温湿度条件を変化させた硬化実験を行い、低温低湿条件における硬化時間の短縮を試みた。

図 1 漆塗膜の硬化機構^{7,12)}

3-1. 材料

漆は2013年岩手県二戸市浄法寺産盛辺生漆（浄法寺漆産業）を用いた。触媒は、 CuCl_2 （和光純薬工業・特級）、 $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （関東化学・鹿特級）を超純水でそれぞれ33 wt%水溶液に調整して用いた。

また、一定の湿度条件を飽和塩法で作るために塩化ナトリウム（ NaCl ）（市販食塩）、臭化ナトリウム（ NaBr ）（和光・試薬特級）、塩化マグネシウム（ MgCl_2 ）（和光・試薬特級）を使用した。

3-2. 方法

3-2-1. 銅触媒による漆塗膜硬化性

漆はマグネチックスターで攪拌しながら70℃の水浴で3h加熱することで予め失活させた。触媒水溶液を漆液中の銅の重量濃度として0.1~6.0 wt%となるように失活漆液に添加し、マグネチックスターを用いて均一になるまで90分以上攪拌した。アプリケーションを用いて38 μm の膜厚でガラス板上に塗布し、20℃-75%に保った恒温恒湿槽にて硬化させた（以下、Cu-FilmもしくはX.Xを試料液中銅重量濃度としてCuX.X-Film）。硬化時間測定には48 hまでは太佑機材（株）塗料乾燥時間測定器Ⅱ型を用い、それ以上に硬化時間が掛かる試料については目視と指触にて硬化時間を判断した。なお、失活させていない生漆も標準試料として同様

の条件で成膜した（以下、Std.-Film）。

また、本研究における漆塗膜の硬化時間は JIS K5950 に定められた「乾燥時間」、指頭を塗面に触れてみて粘着性を感じないときを基準とした。

3-2-2. 低温低湿下における触媒添加漆の硬化速度

3-2-1 と同様の方法で、漆液中の銅の量として 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 wt% となるように失活漆液に $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ 水溶液を添加し、触媒添加漆液を調製した。これらの漆液と標準試料生漆液をガラス板上に成膜した。これらを 10, 15, 20 °C, 35, 55, 75 %rh の組み合わせによる計 9 種類の温湿度条件に設定した恒温恒湿槽（15, 20 °C は ESPEC PR-4J, 10 °C は ESPEC TBUU-2HWG1A）において硬化させ、硬化時間の測定を行った。なお、10 °C の測定で用いた恒温槽は湿度制御が出来なかったため、庫内にデシケータを設置し、NaCl, NaBr, $MgCl_2$ の飽和塩水溶液を置くことで、飽和塩法¹⁷⁾により湿度を 76, 60, 34 %rh に保った。

3-3. 結果と考察

Cu-Film の触媒添加量に対する硬化時間の変化を図 2 に示す。なお、Std.-Film の硬化時間は 10.7 h であった。

まず、 $CuCl_2$ については銅 0.6 wt% の添加により塗膜を硬化させたが、1 wt% の添加でもその硬化時間は 150 h を超えており、実用性は低かった。それに対して今回使用した $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ では、0.5 wt% 以上の添加により、Std.-Film と同等もしくはそれ以上に早い硬化時間を達成した。

図 3 に温度、湿度、触媒添加量を変化させた際の漆硬化時間を示す。いずれの条件においても触媒添加量増加、温湿度上昇により硬化時間が短くなる傾向がみられた。

Std.-Film は湿度 75 %rh の環境で、10 °C, 15 °C においても 15 h 未満で硬化した。高湿度条件では、一般的な 20 °C-75 % の条件と硬化時間は大きく変らない事が明らかとなった。しかし、55 %rh, 35 %rh と湿度の低下に従い硬化時間は長くなり、20 °C-35 % においては 20 h と 20 °C-75 % における硬化時間の約 2 倍、10 °C-34 % では 3 倍以上となった。また、生漆には約 18 % の水分が含まれるため¹⁸⁾、なやし、くろめの処理により水分が少なくなった精製漆では低温低湿条件における硬化時間はさらに長くなることが予想される。

Cu-Film では、湿度 75 %rh, 触媒添加量 0.5~0.6 wt% の条件でいずれの温度においても 20 °C-75 % での Std.-Film と同等の硬化性を確認できた。高湿度条件では温度を下げてても本触媒は十分に機能することを示している。また、湿度を下げた場合、10 °C-34 % といった温湿度が共に低い条件での硬化時間短縮は難しかったが、Cu0.8-Film で 15 °C-55 %, Cu1.0-Film で 20 °C-35 % の条件下で好条件下の Std.-Film と同等の結果が得られた。また、Cu1.0-Film では 10 °C-60 % の条件下で 14.9 h での硬化を実現しており、これも実用の範囲内であると考えられる。

以上より、10 °C-34 % といった温湿度が共に極端に低い条件を除き、通常の漆液では実用的な硬化速度が得られない条件で、本触媒の使用によって実用的な漆硬化が可能であることが明らかとなった。

4. 触媒硬化塗膜の物理的・化学的性質

前述したように $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ 触媒により、温湿度条件を緩和して漆塗膜を硬化する事が可能となる。本項では、Cu-Film の物理的・化学的性質を確認する。目視観察、分光測色計、電

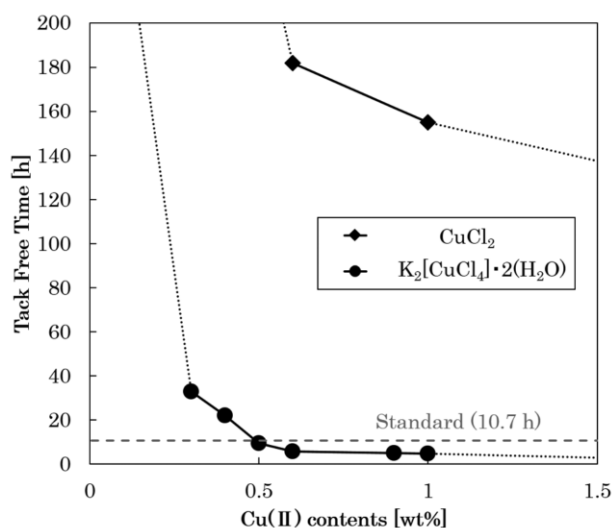


図2 銅触媒による日本産失活漆液の硬化時間

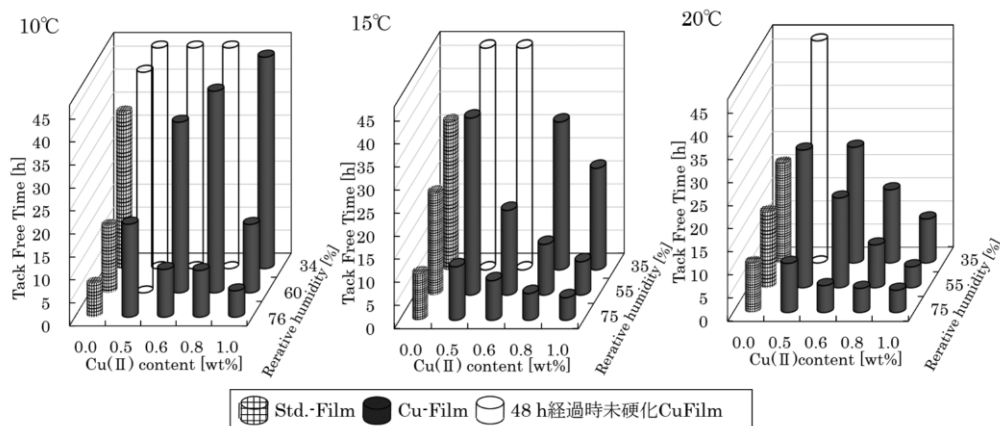


図3 触媒添加量および温湿度条件による漆硬化時間の変化

子顕微鏡により物理的な観察を行い、赤外分光光度計、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析計により塗膜の化学構造を分析した。これらの結果から Cu-Film と Std.-Film との差異を考察する。

4-1. 材料

3-2 で作成した Cu-Film 及び Std.-Film を用いた。

4-2. 方法

硬化塗膜に対して分光測色計による測色および走査型電子顕微鏡観察(SEM)、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Py-GC/MS) を施した。それぞれの分析における測定条件は以下の通りである。

4-2-1. 分析条件

(1) 分光測色計

使用機器：コニカミノルタセンシング製 CM-2600d

使用条件：JIS Z 8722条件 c に準拠し、SCE（正反射光除去）モードで L^* 、 a^* 、 b^* 値を各試料 3 点ずつ測定し、その平均値を測定値とした。

(2) SEM 観察

使用機器：HITACHI 製 S-3700N

使用条件：15 mm カーボン試料台の上にカーボンテープで固定した約 3 mm 四方の試料片をカーボン蒸着後、印加電圧 15 kV、ワーキングディスタンス (WD) 5 mm で高真空下において観察した。

(3) FT-IR

使用機器：島津製作所製 IRTracer-100

使用条件：ダイヤモンド ATR (SENS. IR TECHNOLOGIES 社製 Dura sample IR II) を用いて、採取された微量の試料を固体のまま直接 ATR にて測定した。

測定範囲：600~4000 cm^{-1}

積算回数：45回

分解能：4 cm^{-1}

(4) Py-GC/MS

使用機器：フロンティア・ラボ製 Py-3030D (パイロライザー)

Agilent 製 7890A/5975C (ガスクロマトグラフィー/質量分析計)

キャリアガス・流速：ヘリウムガス 1 mL/min

熱分解温度：500 $^{\circ}\text{C}$

オープン条件：40 $^{\circ}\text{C}$ (2 分保持) - 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温 - 320 $^{\circ}\text{C}$ (2 分保持)

分離カラム：フロンティア・ラボ製 Ultra ALLOY-1 (金属キャピラリーカラム 0.25 mm \times 30 m, 膜厚 0.25 μm)

4-3. 結果と考察

4-3-1. 目視および SEM 観察と分光測色計測定

図 4 に Std.-Film と Cu0.5-Film, Cu1.0-Film の写真と測色結果を示す。本触媒を用いると漆塗膜の明度が低下し、色合いが濃色化した。下地用漆や黒漆の硬化に本触媒を用いる際にはこの濃色化は問題ないと考えが、仕上げ用として淡色の顔料あるいは顔料を添加せずに用いる際には色味の違いが生じる可能性がある。

また、SEM 観察の結果、図 5 のように Cu1.0-Film では球状の穴や凹凸が見られた。触媒水溶液の添加量が多くなることで漆液中の水球分散が悪くなったためであると考え。Std.-Film 並みの硬化速度は 0.5 wt% の添加で得られるので、実用の際の触媒添加量については必要最低限とし、速い硬化速度が必要な場合には攪拌時間を延ばすなど水球分散には十分留意する必要がある。

4-3-2. FT-IR 分析

FT-IR の測定結果、Std.-Film と Cu-Film でスペクトルの概形は一致した (図 6)。よって、Cu-Film は、通常の漆硬化反応によるものとおよそ同様の化学構造を持つものと示唆される。

見城らは漆の硬化に伴う FT-IR スペクトルの変化について述べており¹⁹⁾、漆の硬化進行に

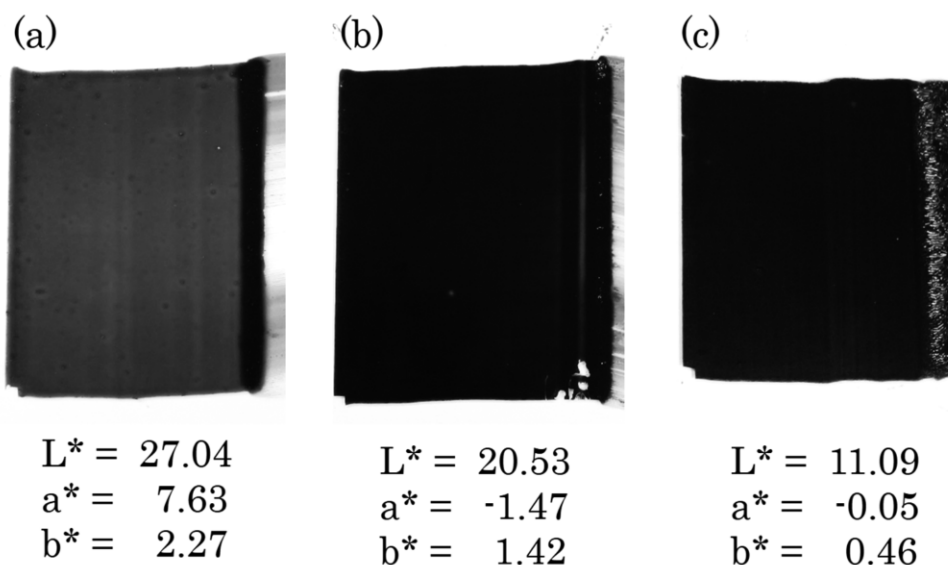


図4 Cu-Filmの外観と測色結果
(a) Std.-Film, (b) Cu0.5-Film, (c) Cu1.0-Film

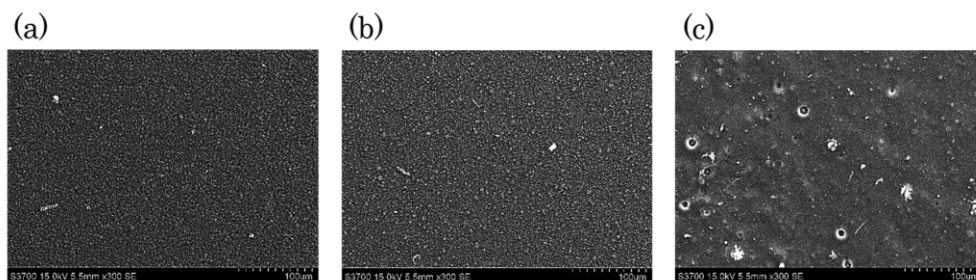


図5 Cu-FilmのSEM画像
(a) Std.-Film, (b) Cu0.5-Film, (c) Cu1.0-Film

伴って現れる特徴的な赤外光吸収帯として、 865 cm^{-1} のジフェニル二量体構造の吸収、 993 cm^{-1} の共役トリエンの吸収、 1215 cm^{-1} の芳香族エーテルの吸収、 $1595\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ のベンゼン核同士の結合状態から生じる様々な面内骨格振動の重なりによる幅広い吸収、 1720 cm^{-1} 付近の各種カルボニル基の吸収などを挙げている。

図6よりCu-FilmとStd.-Filmのいずれについてもこれらの吸収が同定され、Cu-Filmの硬化反応はラッカーゼ酵素によるものに類似していると言える。ただし、 993 cm^{-1} 付近において、Std.-Filmでは 993 cm^{-1} にのみ強く吸収が見えるのに比べ、Cu-Filmでは 985 cm^{-1} に小さな吸収が確認された。見城はこれらの吸収を 985 cm^{-1} を側鎖の共役ジエン構造、 993 cm^{-1} を同じく共役トリエン構造によるものとしている。そして、共役トリエン構造は硬化進行時、架橋を作る際(図1⑤⑥)にジエン構造から変化すると指摘しており、この強度比が異なることは側鎖における反応性の違いを示唆している。また、 1215 cm^{-1} の吸収帯の強度比も異なっており、図1⑥の構造に由来すると考えると、これも側鎖の反応の違いによると同定できる。従って、本

触媒による反応ではウルシオールセミキノンの形成と酸化重合による塗膜の形成で進行する基本的な硬化機構は Std.-Film と同様であると考えるが、側鎖の反応については、一部異なる機構を持つ可能性がある。

4-3-3. Py-GC/MS 分析

Py-GC/MS のトータルイオンクロマトグラフ (TIC) においても多くのピークについて Cu-Film と Std.-Film で変化がないことが確認された(図7)。ライブラリ検索による各ピークの同定結果も同様であった。反応機構を考察するために、アルキルフェノールに特徴的なピークである $m/z=108$ の抽出イオンスペクトルに着目する²⁰⁾。-OH 基を2つ持つカテコール構造を持つウルシオールはその酵素重合により-OH 基が芳香族エーテル基になると考えられている²¹⁾(図1⑥)。しかし、この構造はパイロライザーによる熱分解を受けやすい。よって、 $m/z=108$ のフラグメントイオンを生じる化合物はウルシオールの-OH 基の1つが重合したものをパイロライザーで分解した事で生じる可能性が高い²⁰⁾。Std.-Film だけではなく Cu-Film からこの構造を持つフラグメントイオンが確認されている(図8)。FT-IR の結果と考え合わせると、カテコール構造の-OH 基が反応して架橋する通常の漆硬化と同様の反応が起きたと示唆される。

しかし TIC では、図7中の I, II の領域で複数のピーク位置や強度比が触媒の有無で異なっていた。ライブラリ検索の結果によると、これらはいずれも炭素数15以上の高級脂肪酸である。この脂肪酸はウルシオールの酸化された側鎖から生じたと考えられ、同時に現れる複数のピークは二重結合の数や位置、幾何異性により生じる。つまり、Cu-Film における側鎖の反応がラッカーゼとは異なることを示している。この結果は FT-IR の測定結果とも一致する。

図7のピークIIIはライブラリ検索結果によると、炭素数18の脂肪酸である9-octadecenoic

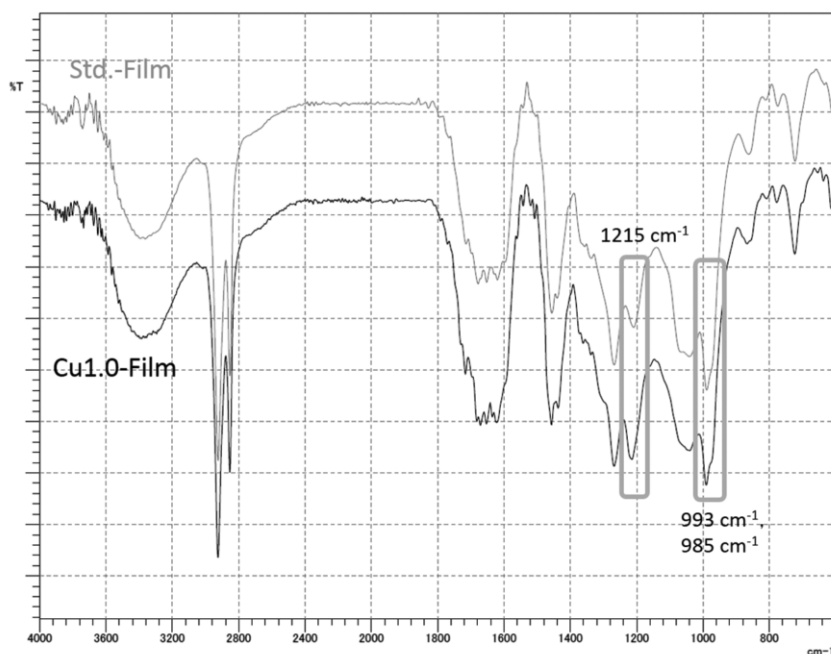


図6 Cu-Film の FT-IR スペクトル

acidである。しかし、日本産漆における側鎖の炭素数は99 %が15であり、残りが17である²²⁾。よって炭素数がより多いこの9-octadecenoic acidは、触媒反応により2分子のウルシオール側鎖どうしが重合して生じたと考える。側鎖の10位にアルキルラジカルを作る機構が提案されており²³⁾、このラジカルがもう一方の分子の8位二重結合を攻撃することで炭素数18のアルキル鎖を作り得る。また、漆硬化による炭素数18~21の脂肪酸の生成²⁴⁾や高温での不飽和側鎖のディールス・アルダー反応²⁵⁾が確認、提案されており、こうした反応を本触媒が促進する可能性がある。

5. 漆塗膜の添加触媒溶出性と紫外線耐久性

$K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ 触媒の使用により、これまで報告された他の金属触媒よりも少ない添加量での失活漆液の硬化が可能になった。しかし、漆液中のラッカーゼ酵素の含有量 (0.05 %) ²⁶⁾と比較すると添加触媒量は多い。本触媒は水溶性であることから、塗膜中に残存した触媒は塗膜が水に触れると溶出する可能性がある。触媒の溶出により塗膜が脆弱化すると、その劣化に影響する可能性が高い。また、当初想定した屋外建造物塗装以外に、食器などに用いられる可能性を考慮すると、重金属である銅の溶出がもたらす人体への影響について検討が必要である。

そこで、Cu-Film と Std.-Film に対して、食品衛生法による食品用器具・容器包装の規格基準に倣った重金属溶出試験と、紫外線照射による加速劣化試験を行った。これらの試験により、Cu-Film が水、紫外線から受ける影響について考察した。また、半定量的に銅の溶出性を確認する事で Cu-Film の人体への安全性について評価した。

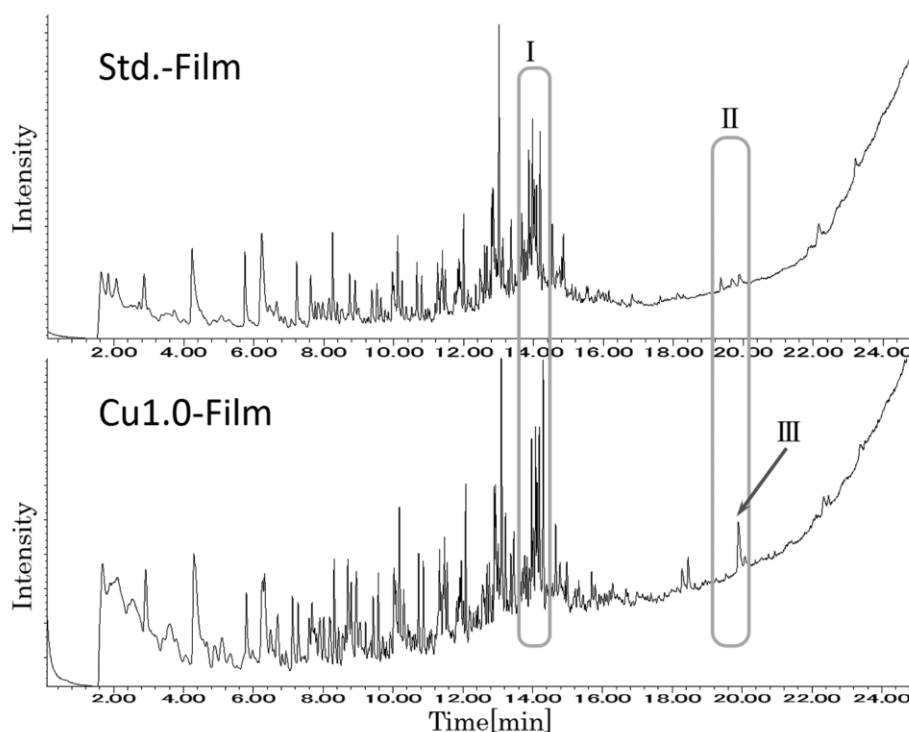


図7 Cu-Film の Py-GC/MS トータルイオンクロマトグラフ (TIC)

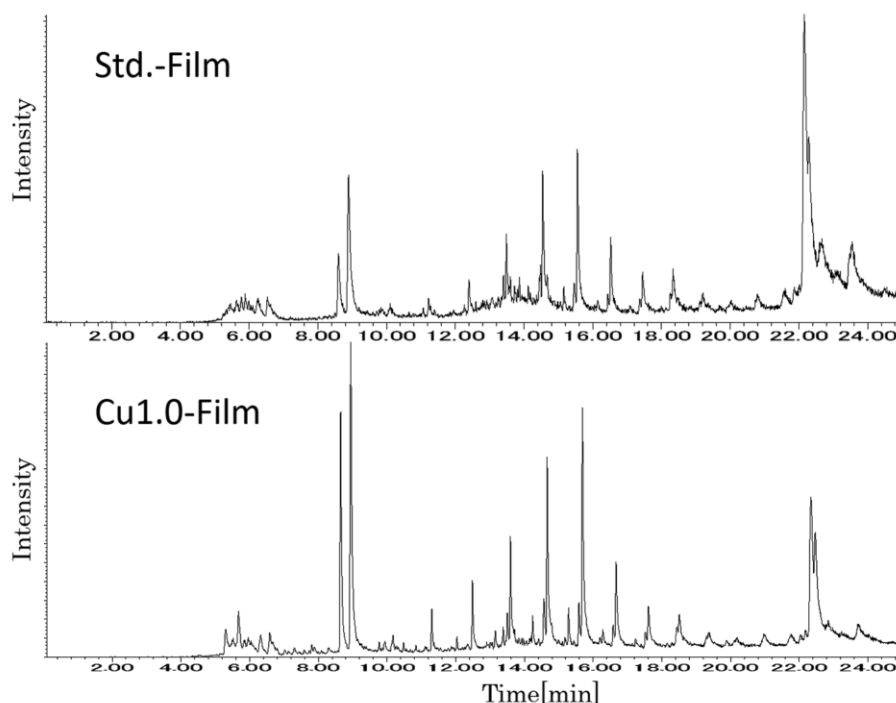


図8 Cu-FilmのPy-GC/MS $m/z=108$ 抽出イオンクロマトグラフ

5-1. 材料

3-2で作成したCu0.1, 0.3, 0.6, 1.0, 6.0-FilmとStd.-Filmを試料として用いた。溶出液は食品衛生法による食品用器具・容器包装の規格基準に倣い4%酢酸水溶液として、99.7%酢酸（和光純薬・試薬特級）から調整して用いた。

5-2. 方法

溶出試験において、食品衛生法による合成樹脂製器具又は容器包装の規格基準のうち、器具又は容器包装一般の試験法および金属缶試験溶液の調製²⁷⁾を参考とした。漆器について該当する容器包装一般の試験法には、塗装された容器の塗膜表面積当たりの試験について記述がない。そこで金属缶に樹脂塗装が施されたものについての測定法を応用した。

溶出面積18 cm²となるようにガラス板から剥離した漆塗膜を50 cm³フタ付き瓶に入れ、36 cm³の4%酢酸を加えた。フタを締めた後に60℃に保った水浴に瓶を入れ、30 min, 1 h, 3 h, 6 h経過時に5 cm³ずつ溶液をサンプリングした。サンプリングした溶液はADVANTEC製イオン試験紙カッパーチェックを用いて半定量的に銅イオン濃度を測定した。これは標準変色表と試験紙を比べることにより、0, 2, 5, 10, 25, 50 mg/Lの濃度を測定できるものである。今回得られた溶液は2 mg/L未満の物が多かったため、予め溶液をホットプレート上で濃縮し、濃縮した溶液の濃度を測ることで（濃度測定値）×（濃縮倍率）により溶液濃度を求めた。

UV-Cの照射による加速劣化は、図9に示す自作の紫外線照射器で行った。照射には波長253.7 nmの紫外線を主に発する極光電気製殺菌ランプGL40SHを用いて照射距離15 cm, 照射強度2.7 mW/cm² (220~300 nm, TOPCON UVR-300を用いて測定)で照射した。Cu0.5, 1.0-Film, Std.-Filmにこの装置で672 h (28日間) 紫外線照射し（積算照射エネルギー6.5 kJ/

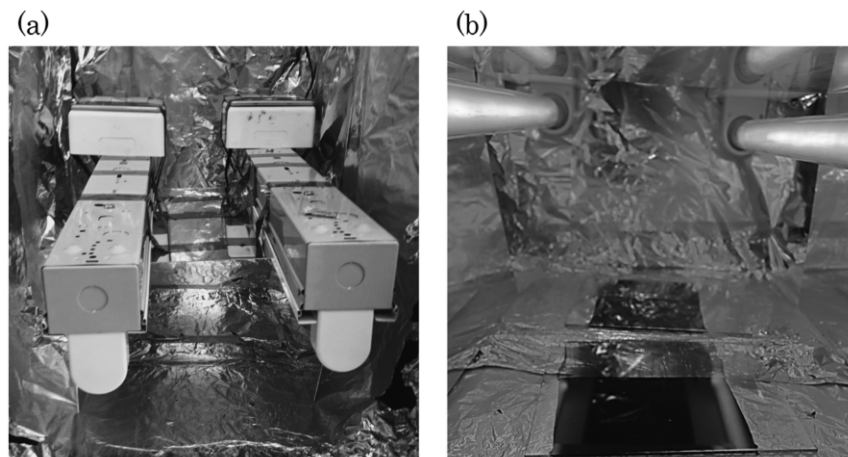


図9 紫外線照射器
(a) 外形, (b) 照射時の様子

cm²), 途中24 h, 72 h, 216 h, 432 h経過時にサンプリングを行った。溶出試験, 加速劣化試験後の塗膜は4-2-1と同条件でSEM観察を行った。

5-3. 結果と考察

食品安全基準では, 溶出液の銅イオン濃度は30分間の浸漬で2 mg/L 未満であることが求められる。結果から, 1.0 wt%以上の添加で食品安全基準以上の銅の溶出が見られた(表1)。よって, 食器等に用いる場合, 触媒添加量をこの値未満に抑える必要がある。しかし, これまでの結果から一般的な硬化条件では0.5 wt%程度の添加で十分な硬化速度が得られている。そのため, Cu-Film は仮に食器等実用品に用いても人体への安全性を確保できると考える。

その後, 試験時間を伸ばすにつれて銅イオン濃度は上昇した。よって, 漆塗膜内の銅触媒は水との接触で急速に溶出するのではなく, 時間をかけて徐々に溶出することが明らかになった。

SEM観察の結果, 最も多くの触媒が添加され, 最大の銅の溶出が見られたCu6.0-Filmにおいて, 直径15~20 μm 程度の多数の穴が空いていた(図10)。大藪ら²⁸⁾は促進耐候性試験において, 水溶性多糖類が水に触れて流失する事でピンホールを形成し, これを基点に酸化劣化が進むことを指摘しており, 今回生じた穴はこれに類似している。これらの穴は水溶性の触媒が水球状に漆液に分散したまま硬化し, それが溶出した痕と考える。従って, 触媒添加量の増加によりこれらの穴が増加し, 塗膜の酸化劣化を進行させる可能性が高い。

一方, Cu0.6-FilmではCu6.0-Filmよりも穴の数は少なく, Std.-Filmと比べても, まれに大きい穴があったものの全体の穴の数は少なかった。よって過剰量の添加でなければ触媒溶出による溶出痕形成の影響はStd.-Filmより大きくはならないと考える。また, 大藪ら²⁸⁾により, 3本ロールミルを用いた精製で漆液中の水球分散がよくなる事が報告されている。従って攪拌方法の工夫により, 水球の分散性を向上させ, 大きな穴の形成は少なくする事が可能だと考える。溶出痕の数と大きさがStd.-Filmと同等以下であれば, それらが影響する塗膜の酸化劣化もStd.-Film以下に抑えられる可能性が高い。

Cu0.5, 1.0-FilmとStd.-Filmの加速劣化試験の結果, 紫外線照射24 hの劣化初期の塗膜で, 触媒添加量が多いほど塗膜表面の亀裂の進行が進んでいた(図11)。そして, 672 h経過後,

Std.-Film ではバルクのウルシオール重合体が紫外線により分解、消失し、多糖類等と思われる球状物質のみが塗膜表面に見える。一方、Cu0.5-Film では672 h 経過後もウルシオール重合体が少ないながら残存しており、Cu1.0-Film では球状物質の周囲を埋めている (図12)。

この結果から、触媒添加量の増加によりウルシオール重合体の紫外線に対する分解性が小さくなったことが示唆される。先に述べたように Cu-Film は側鎖の重合反応が通常のラッカーゼと異なる可能性がある。そのため、側鎖間の架橋の増加、あるいは側鎖二重結合の減少等により紫外線によるウルシオール重合体の分解、消失が生じ難くなったと考える。

6. まとめ

テトラクロロ銅(II)酸カリウム二水和物 $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ 水溶液を、硬化性を失った日本産漆液に銅の重量比として0.5 wt%添加する事で、一般的な硬化条件において通常日本産漆液と同等の硬化速度を得られることを明らかにした。この触媒反応は通常の漆液では適切な硬化速度を得られない低温低湿度条件においても、温湿度が共に極端に低い場合を除き進行した。FT-IR および Py-GC/MS を用いた分析でこの反応はラッカーゼ酵素による通常の硬化と凡そ同様の化学反応により生じていることが示唆された。ただし、触媒添加量の増加により塗膜中

表1 溶出試験における銅イオン溶出濃度

塗膜	溶出銅イオン濃度 [mg/L]			
	溶出時間			
	30 min	1 h	3 h	6 h
Std.-Film	0	0	0	0
Cu0.1-Film	0	0	0	0
Cu0.3-Film	1.2	1.2	3.3	2.5
Cu0.6-Film	1.3	0.9	1.4	2.1
Cu1.0-Film	5.6	3.8	3.5	4.0
Cu6.0-Film	50~	50~	50~	50~

(基準は30 min で 2 mg/L 未満, 斜字は 2 mg/L 以上を示す)

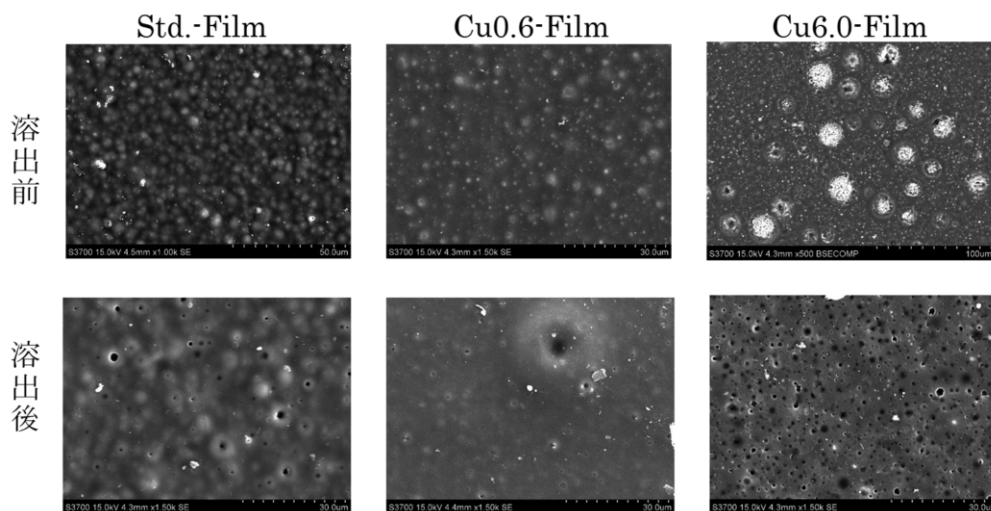


図10 溶出試験前後の漆塗膜 SEM 画像

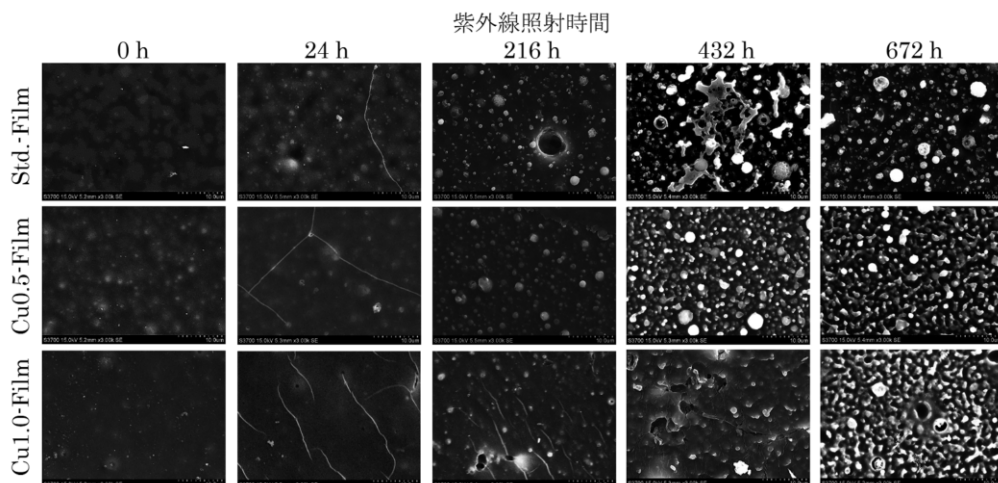


図 11 Cu-Film および Std.-Film の紫外線劣化

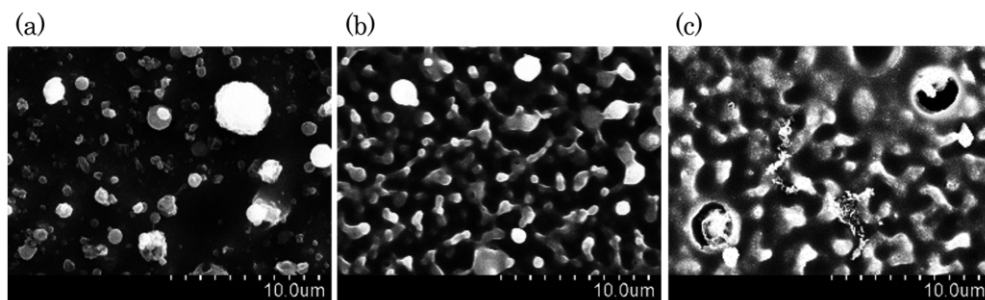


図 12 紫外線劣化後の塗膜表面

(a) Std.-Film, (b) Cu0.5-Film, (c) Cu1.0-Film

に残存した触媒の溶出性が高まり、溶出後塗膜に微小な穴を形成するので触媒の添加量、攪拌条件については使用時に充分検討する必要がある。

以上の結果から、本触媒の使用により失活した漆への硬化性再賦活や、冬期もしくは低湿度環境における屋外建造物塗装などに応用が期待される。

7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご協力を賜った。特に漆を用いた文化財修復についてご指導、ご助言を頂きました舘川修氏、東京文化財研究所文化遺産国際協力センター山下好彦氏に記して深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 南茅部町埋蔵文化財調査団：垣ノ島B遺跡、南茅部町埋蔵文化財調査団報告、11 (2002)
- 2) 吉田彦六郎：漆の化学的研究、東京化学會誌、5、91 (1894)
- 3) G. Bertrand : C. R. Acad. Sci., 118, 1215 (1894)

- 4) JIS K5950：精製漆（1979）
- 5) 寺田晃ら：漆-その科学と実技、理工出版（1999）
- 6) 佐藤貴彦：進化した漆「MR III：雅」について、塗装と塗料、669、13-19（2005）
- 7) 永瀬喜助、宮腰哲雄：酵素重合型合成漆塗料の研究、塗装工学、32、10、427（1997）
- 8) 鈴鹿清之介ら：酵素微生物並びに化学材による漆液の乾燥促進に関する研究、工芸研究、42、20-52（1965）
- 9) 岩渕智則：文化財建造物に用いる外装用改質漆の評価試験、1998年度京都造形芸術大学卒業制作・論文集（1999）
- 10) T. Ishimura et. al：Effects of hybridization of lacquer sap with organic silane on drying properties, Progress in Organic Coatings, 62, 193-198（2008）
- 11) 永瀬喜助：うるしと漆工芸、塗装と塗料、338、79（1981）
- 12) R. Lu et. al：Development of fast drying lacquer based on raw lacquer sap, Progress in Organic Coatings, 51, 238-243（2004）
- 13) J. Yang et. al：Prepolymerization of Lacquer Sap under Pure Oxygen Atmosphere and Its Effect on the Properties of Lacquer Film, International Journal of Polymer Science, 8,（2015）
- 14) 小林正信、町田俊一：速乾性漆の開発、岩手県工業技術センター研究報告、7（2000）
- 15) 平野茂、仁科威郎：漆乾燥剤、特公昭19-164171（1944）
- 16) Weibin Bai et. al：Resurrection of dead lacquer -Cupric potassium chloride dehydrate ($K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$) used as the mimic laccase, Progress in Organic Coatings, 77, 431-438（2014）
- 17) JIS B7920：湿度計-試験方法（2000）
- 18) 熊野谿従：漆の材料科学と漆工、塗装工学、26、251（1991）
- 19) 見城敏子：漆塗膜に関する研究（第3報）、色材、46、419-428（1973）
- 20) 新村典康ら：熱分解 GC-MS による漆膜の分析、日本化学会誌、724-729（1995）
- 21) Ryuichi Oshima et. al：Enzymic oxidative coupling of urushiol in sap of the lac tree, *Rhus vernicifera*, J. Org. Chem., 50, 2613-2621（1985）
- 22) Yosio Yamaguchi et. al：Configuration of the olefinic bonds in the heteroolefinic side-chains of japanese lacquer urushiol, Journal of Chromatography A, 243, 71-84（1982）
- 23) J. Kumanotani：Urushi (oriental lacquer) A natural aesthetic durable and future-promising coating, Prog. Org. Coat., 26, 163-195（1995）
- 24) M. Tsukagoshi：Pyrolysis analysis of Japanese lacquer films: Direct probe-Li⁺ ion attachment mass spectrometry versus pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95, 156-163（2012）
- 25) J. Tyman, A.J. Matthews：Long-chain phenols：XXII. Compositional studies on Japanese lacquer (*rhus vernicifera*) by chromatography and mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 235, 149-164（1982）
- 26) T. Nakamura：Purification and physico-chemical properties of laccase, Biochimica et Biophysica Acta, 30, 44-52（1958）
- 27) 厚生省告示第370号：食品添加物等の規格基準（1959、2006最終改定）
- 28) 大藪泰ら：促進耐候性試験による漆塗膜の劣化過程、マテリアルライフ、10、43-51（1998）

キーワード：外装用漆塗装 (outdoor urushi coating)；漆硬化 (urushi polymerization)；低温低湿度条件 (low temperature and humidity conditions)；テトラクロロ銅(II)酸カリウム二水和物 (potassium tetrachlorocuprate(II) dehydrate)；再賦活 (re-activation)

Effects of $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$ on Urushi Polymerization under Low Temperature and Humidity Conditions

Ayumu OGAWA* and Noriko HAYAKAWA

Urushi (Japanese lacquer) collected from lacquer trees (*Toxicodendron vernicifluum*) has been widely used as surface coating for centuries. Urushi is hardened by enzymatic polymerization with laccase which is included in raw urushi sap. In this reaction, temperature and humidity are essential factors. Generally, urushi hardens under 20-30 °C and 70-80 %rh. So, it is difficult to keep the condition in the case of outdoor coating in winter.

In the present study, potassium tetrachlorocuprate (II) dehydrate ($K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$) was examined as an initiator to polymerize deactivated urushi. Urushi films with a catalyst (Cu-film) were prepared under 10-20 °C and 35-75 %rh conditions. Their surface appearances and chemical structures were examined by using a color meter, SEM, FT-IR and Py-GC/MS. In addition, a simplified copper elution test and a UV-C durability test were carried out.

It was found that urushi film to which 0.5 wt% Cu catalyst was added (Cu0.5-film) was cured on similar curing time as that of ordinary raw urushi film (Std.-film) which was catalyzed by laccase under 20 °C and 75 %rh condition (20 °C, 75 %). Moreover, even under a low temperature and humidity environment, the catalyst-added urushi samples were properly cured: Cu0.8-film under 15 °C, 55 %; Cu1.0-film under 10 °C, 55 % and 20 °C, 35 %.

Based on the FT-IR and Py-GC/MS analyses results, polymerization products of urushiol in Cu-films were approximately equivalent to those in Std.-film. To be more specific, it was suggested that crosslinking reaction of urushiol side chains had been accelerated. According to UV-C durability test, polyurushiol segments tend to remain more on Cu-film than on Std.-film. However, since excess catalyst provided increase of elution of Cu-ion in water, the amount of addition should be limited to the minimum.

*Graduate School of Fine Arts, Tokyo University of the Arts