

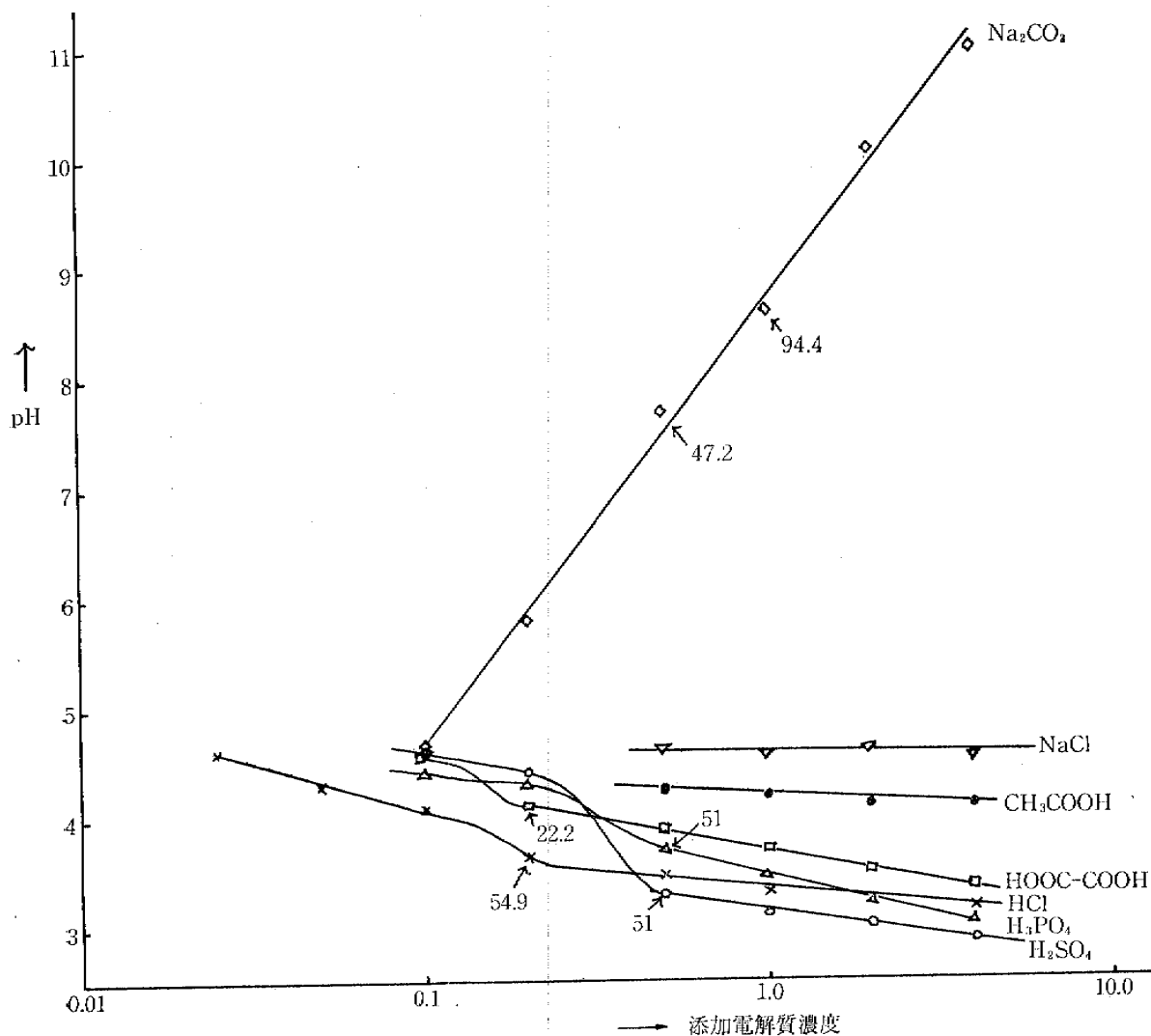
漆塗膜の硬化に及ぼす pH の影響

見 城 敏 子

1. はじめに

当研究所のアトリエで昭和40年中尊寺金色堂内陣漆芸部材の修復、復原が漆芸家の手によって行われた。その際分析の結果漆芸部分の下地材料は中尊寺所在の関山という山から採れる岩石を精選して粉にし、漆に調合したものであることがわかった。この下地は塗り厚の一回分が厚いという点が特色でこの下地の地の粉は中尊寺地の粉と呼ばれた¹⁾。

この修理に当っては、ここで明らかにされた中尊寺地の粉を漆芸修理に用いることとなった。即ち関山採取の岩石を粉碎した地の粉を多量に必要とするため、修理委員会からセメント会社にその製造が依頼された。所がこの地の粉を用いて地の粉漆をつくったところ、長時間かかっても、硬化せず、表面の艶がなく、膜はもろかった。これは、粉碎機がセメントで汚染されており、従って地の粉中にセメントが混入したのが原因であることがわかった²⁾。



図一 電解質を添加した漆の2.5%水中懸液のpH値

セメントはアルカリ性であり、このことから漆の硬化が、pH によって影響されることが推定された。漆の硬化は、ウルシラッカーゼによるウルシオール¹⁾の酸化重合に伴う橋かけであり、その硬化反応の最適 pH は、5.6~6.8といわれている²⁾。

筆者はその後は種々の電解質を種々の濃度で漆に加え、漆膜の硬化に及ぼす pH および塩類濃度の影響について研究を行い、一応の成果を得たので、ここに報告することとする。

2. 実 験

2.1. 試料

使用した漆は日本産のもので、その分析値は表—1の通りであり、電解質として用いた塩酸、硫酸、リン酸ナトリウム、酢酸、シュウ酸、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム等はいずれも試薬特級品である。

2.2. 実験方法と測定法

供試酸、アルカリ、塩類をそれぞれ蒸留水で40%水溶液とし、これらを漆に0.025~4% (W/W)の範囲で加えて、すみやかにガラス棒で強くかきまぜて均一に混合した。このものをポリエチレン膜上にアプリケーションで0.01mmの厚さに塗布した。

ついでこれを $20 \pm 1^\circ\text{C}$, R. H. $75\% \pm 2\%$ のデシケーター中に置き (R. H. = 55% が最適だが、硬化を促進するために高くした。), IR スペクトルの経時変化をポリエチレンサンドイッチ法³⁾で測定した。

2.2.2. pH の測定

漆0.5gに各試薬の40%水溶液を所定量加え、ガラス棒で強くかきまぜ、ついで20mlの蒸留水を追加し、再び手で強くかきまぜたものを測定試料とし、日立堀場製の硝子電極 pH メーターH—5型を用いて試料の pH を測定した。この方法による漆の pH は4.6であった。pH の46測定値は表—1に示す。

表—1 使用した漆の成分

水	ウルシオール	ゴ ム 質	窒素化合物
28.2%	62.3%	5.6%	3.7%

3. 実 験 結 果

添加剤無添加の場合、供試漆塗膜の指触乾燥は24時間以内であった。この漆の硬化乾燥に伴

表—2 種々の試薬を加えた漆塗膜の $D993/D985=1.2$ になる時間

電 解 質	濃 度 (%)	t_1	電 解 質	濃 度 (%)	t_1
漆	0	7.0 hr	H_3PO_4	0.1	12.0 hr
NaCl	0.5	14.5 "	OXalic acid	0.2	20.0 "
	1.0	1.80 D		0.1	10.0 "
HCl	0.025	2.70 D	CH_3COOH	0.5	9.5 "
	0.05	7.0 "		1.0	12.0 "
	0.1	18.0 "		2.0	17.0 "
H_2SO_4	0.1	1.0 D	Ca_2CO_3	0.1	2.0 "
	0.2	1.3 "		0.2	8.0 "

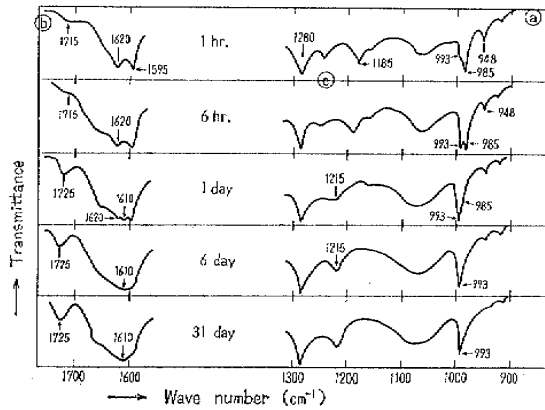
* D=Day

う IR スペクトルの変化を表一2に示す。

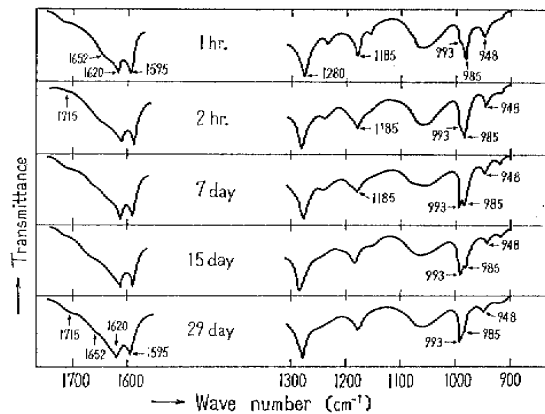
指触乾燥までは948, 985 cm^{-1} の吸収が減り、代りに993 cm^{-1} の吸収が増加した。以後時日の経過と共に948, 985, 1185 cm^{-1} は消えて行き、1595, 1620, 1652 cm^{-1} の吸収は1本化し、また1610 cm^{-1} の吸収が出現増大して幅広いものになった。

3.1. 塩化ナトリウムの影響

添加によって乾燥はおそくなる。図一3は4%加えた場合(pH=4.5), 29日後でも漆単独の6時間後(図一2)とほぼ同じであった。



図一2 漆単独のIRスペクトル



図一3 4%の塩化ナトリウムを添加した漆塗膜のIRスペクトル

3.2. 塩酸の影響

0.2% (pH=3.65) 以上加えると乾燥しない。0.1% (pH=4.1) では約21日を要して指触乾燥する。このもののIRスペクトル(図一4A)で、985 cm^{-1} は消え、993 cm^{-1} が増加しているが、1185 cm^{-1} の吸収はわずかに減少してるにすぎない。

3.3. 硫酸の影響

0.5% (pH=3.3) ではラッカーゼの働きが失活し、0.2% (pH=4.4) では2日後に指触乾燥する。このときのIRスペクトルを図一4Bに示す。

3.4. リン酸の影響

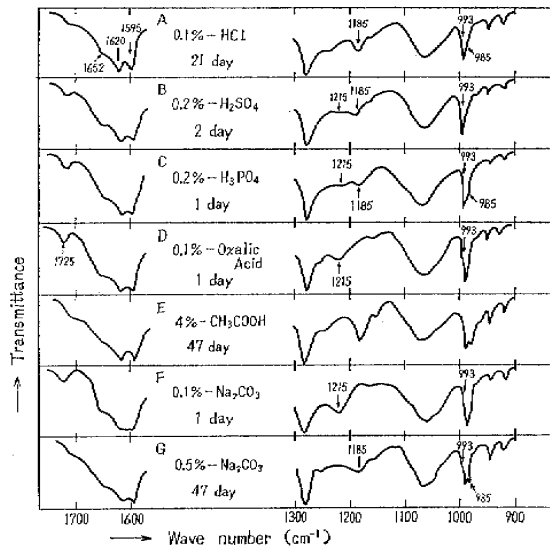
0.5% (pH=3.7) 以上では失活する。0.2% (pH=4.3) では、1日後に指触乾燥する。この時のIRスペクトルを図一4Cに示す。

3.5. シュウ酸の影響

0.2% (pH=4.1) で失活する。0.1% (pH=4.55) では一日後に指触乾燥をする。この時のIRスペクトルを図一4Dに示す。

3.6. 酢酸の影響

4% (pH=4.1) では失活して47日後でも指触乾燥すらしなが、2%以下 (pH=4.1) では指触乾燥をする。pH的には同じだが、添加量が多いと硬化現象を示さないのは、酢酸の塗膜溶解能の強いことによるとも考えられる。図一4Eには、指触乾燥しなかった47日後のIRス



図一4 種々の試薬を添加した漆膜のIRスペクトル

ペクトルを示した。

3.7. 炭酸ナトリウムの影響

0.5% (pH=7.7) 以上では乾燥しない。0.2% では (pH=5.8) 一日後に指触乾燥し, 0.1% (pH=4.65) では, 漆単独のものよりも早くなる。IR スペクトル (図-4 F) は, 漆単独の1日後のものと近似であった。なお参考までに0.5%を加え, 乾燥しない (47日後) ものの IR スペクトルを図-4 Gに示した。

4. 考 察

漆が乾燥塗膜になる時の IR スペクトルの変化は, 993, 1215, 1610, 1725 cm^{-1} の出現と増加である事がわかっているが⁴⁾, これらの吸収の強さと, 塗膜の乾燥性との関係を定量的に

求め得るか否かについて調べて見た。まず通常のベースライン法について試みたが, 好結果が得られなかった。

次に, 880, (図-2の①部と1280 cm^{-1} (C部)との吸収強度は, 常に変化がきわめて小さいので, これを基準点として吸光度を求めて見た。すなわち①点を透過度0とし, これを中心として低波数側は①を透過度100, 高波数側は②を透過度100として, それぞれの吸光度を求め, これを③値とした。993, 1215, 1610, 1725 cm^{-1} の③値について同様に検討を試みたが, 定量化は困難であった。

漆塗膜の硬化乾燥は, ウルシオールとしての側鎖アルキル基中にある共役ジエン→共役トリエン→酸化→橋かけである。これらの③値との間に関連がないかと考え検討したところ, D993/D985がほぼ1.2またはそれ以上のときで, 且つ上記1215, 1610, 1725 cm^{-1} の吸収が深くなった場合に, 指触乾燥の状態になることを見いだした。985 cm^{-1} は, 初期には993 cm^{-1} とは別個に存在し, 硬化乾燥が進むに従い消失して993 cm^{-1} 1本となるが, この中に含まれているものとして③値を求めることが出来る。985 cm^{-1} は共役ジエン, 993 cm^{-1} は共役トリエンの吸収である。

各添加剤による D993/D985比を経過日数を横軸として, 図表化した結果を図-5 (A~G)に示した。なお図中①印に指触乾燥した時点を示すが, 図から明らかなように指触乾燥は必ずD993/D985 ≥ 1.2 で起こっている。

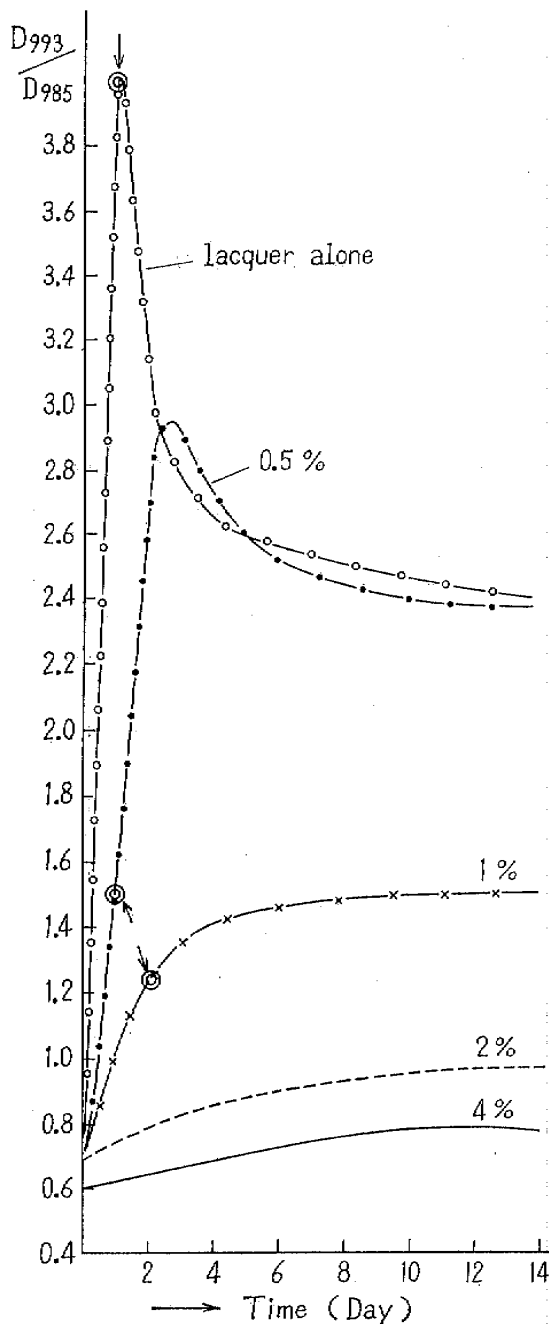


図-5A 漆膜および塩化ナトリウムを添加した漆膜のD993/D985の比

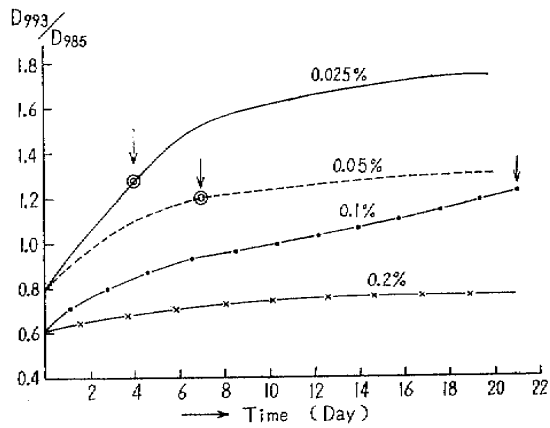


図-5B 塩酸を添加した漆膜の D993/D985の比

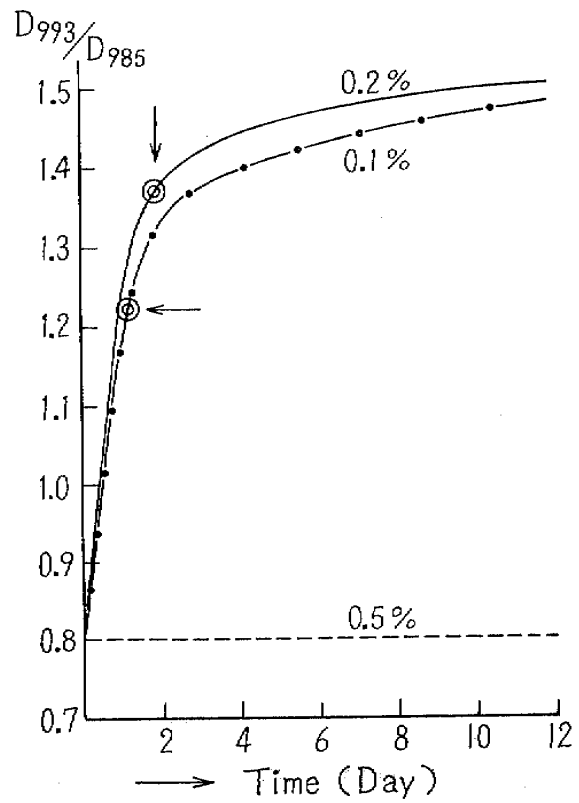


図-5C 硫酸を添加した漆膜の D993/D985の比

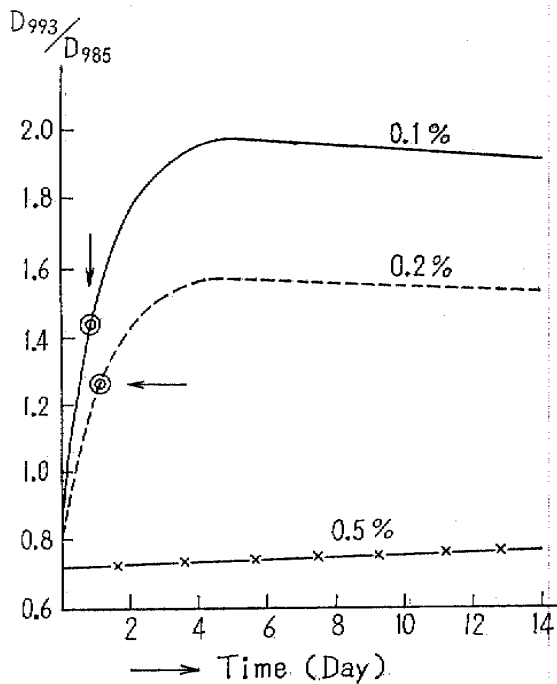


図-5D リン酸ナトリウムを添加した漆膜 D993/D985の比

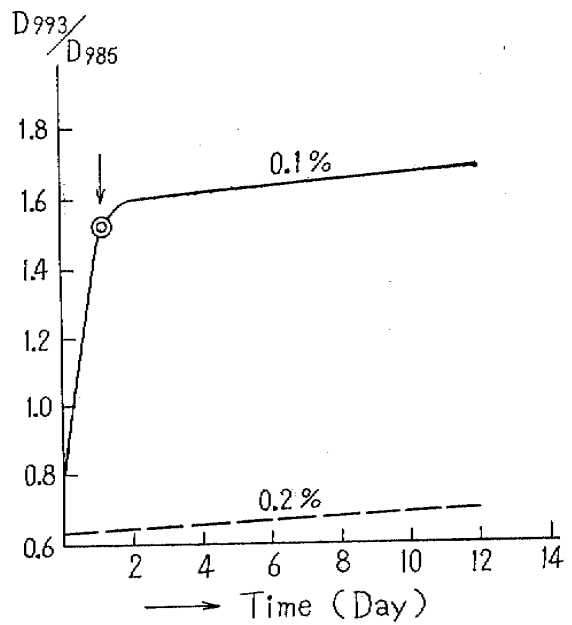
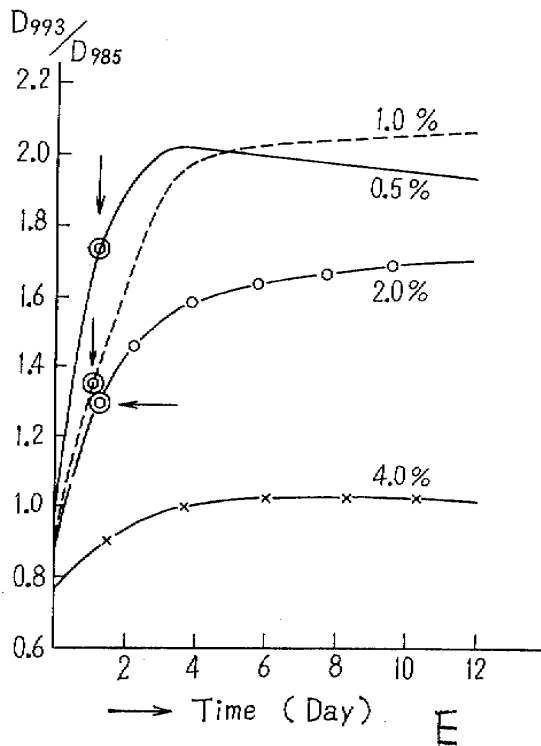
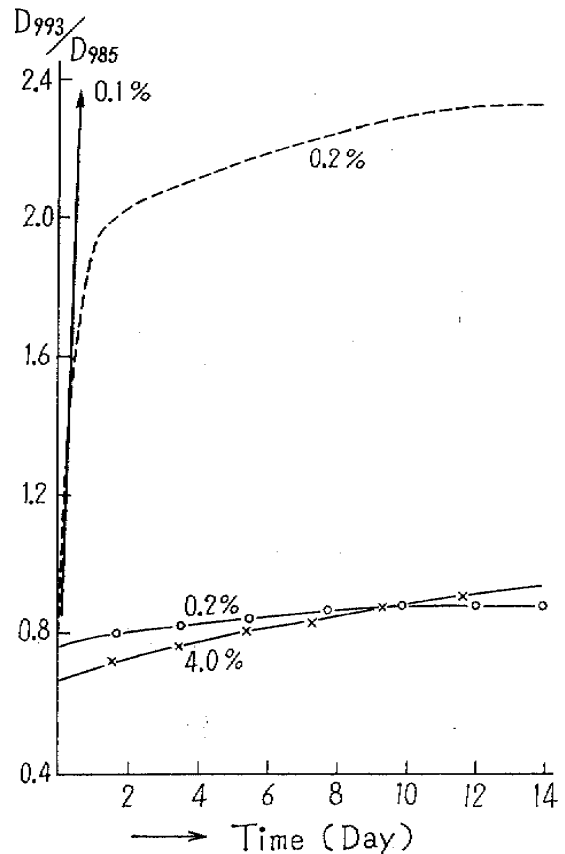


図-5E 酢酸を添加した漆膜 D993/D985の比

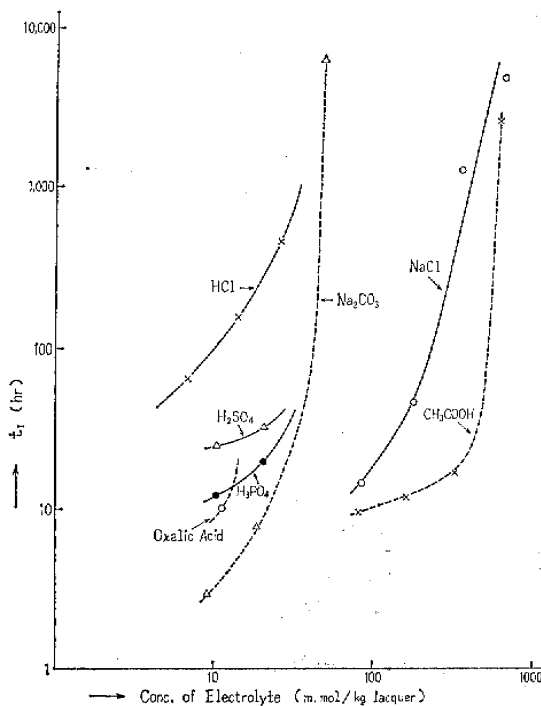


図—5F シュウ酸を添加した漆膜の D993/985の比



図—5G 炭酸ソーダを添加した漆膜の D993/D985の比

そこで図—5からD993/D985の比が1.2となる時間 (t_1) を各電解質について求めると表—2のようになる。



図—6 漆膜の硬化時間(t_1)におよぼす添加電解質の濃度の影響

表—2によって分ることは、炭酸ナトリウムの0.1%添加以外は、いずれも指触乾燥が長くなり、ウルシラッカーゼの活性を阻害することが明らかで、この最も大きいものは塩酸であった。

さらにこの添加電解質の添加量 (mmol/kg 漆) と乾燥性との関係について調べると、図—6のようになり、塩酸、硫酸、リン酸、炭酸ナトリウム等では約 50mmol/kg 漆では、漆の硬化乾燥性は失われ、それ以下の濃度ではモル数が少なくなるに従い乾燥性はよくなる。

炭酸ナトリウムでは、微量 (0.1%, 9.45mmol/kg 漆) のとき、pH=4.65で、最もウルシラッカーゼの作用が活性となることが分る。0.2%, 18.9mmol/kg 漆、pH5.89では t_1 は 8 時間となり、漆単独の 7 時間と大差はない。このことから、アルカリの存在の pH=4.65

で最良の硬化速度を増し、つづいて pH=5.89 までは、漆の硬化乾燥性を阻害することなく、むしろ促進する作用があるが、それ以上の濃度では濃度の増加と共に硬化阻害作用が大きくなる。

塩である塩化ナトリウムは約 100mmol/kg 漆以上になると阻害性があり、有機酸のうち酢酸は単独の漆以上、シュウ酸は 20mmol/kg 漆で、ウルシラッカーゼの硬化乾燥を阻止することがわかった。

硬化時間 t_1 と pH との関係は 図-7 のようになり、酸性または中性の電解質を加える場合は酢酸、漆単独および塩化ナトリウムによって囲まれる領域の中に他の酸性添加物のデータは入ってしまう。いずれにしても pH が 4.1 以上でないとは硬化は起らないことが明らかである。

アルカリ性の場合、図-7 から pH が約 5.7 以下ではアルカリの添加により硬化はむしろ促進されるが、それ以上では pH の上昇と共に硬化が抑制され pH 7.7 以上ではほとんど硬化しなくなる。

図-7 で実用に供し得る硬化時間を 24 時間以内と仮定すれば、漆の硬化の至適 pH は 4.5 ~ 6 となり、文献値⁴⁾ よりやや低い範囲であることがわかった。また図から明らかなように酢酸（弱酸）の場合は例外で pH 4.1 でも十分硬化がおきる。

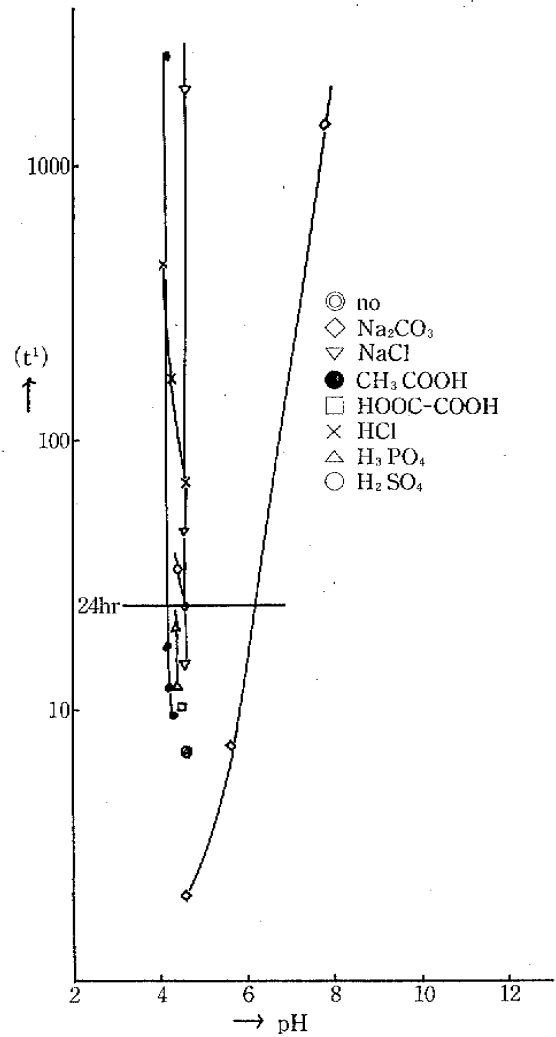


図-7 硬化時間と pH の関係

文 献

- 1) 関野克「金色堂の保存と修復についての科学的研究」建築雑誌81巻 p. 641~644 1968年
- 2) 見城敏子「下地うるしの固化に関する研究」色材協会誌39巻 p. 414~416. 1966年
- 3) 永瀬「うるしとエポキシ樹脂」色材協会誌38巻 p. 331~335 1963年
- 4) 鈴鹿清之介「漆液同族体に関する研究」工芸研究29号 p. 21~23 1963年
- 5) 見城敏子「漆塗膜に関する研究（第3報）」色材協会誌46巻 p. 420~428 1973年

Effect of pH on the Hardning of Japanese Lacquer Films

Toshiko KENJO

The effect of several electrolytes on the hardning of Japanese lacquer was studied through IR spectroscopy. A defitnie amount of an electrolyte was mixed with raw

lacquer, which, after pH measurement, was applied on a polyethylene sheet to make a lacquer film. The film was kept at a controlled temperature ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) and relative humidity ($75 \pm 2\%$), and was subjected to the measurement of IR absorption spectra with a function of time. The electrolytes tested were NaCl, Na_2CO_3 , HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 and $(\text{COOH})_2$, and the amount of each electrolyte added was varied. The results are as follows.

1) D993/D985, ratio of the absorbance at 993cm^{-1} to that at 985cm^{-1} , may serve as an indicator of hardning. For all the films investigated, it was found that they were in the tack-free state when their D993/D985 ratios were equal to or above 1.2. The author, therefore, defined the hardning time as the point when the ratio becomes 1.2.

2) No significant correlation was observed between the hardning time and changing anions added.

3) The pH dependence of hardning was observed. Assuming that the hardning time acceptable in practical use is less than 24 hrs., the optimum pH for the hardning of lacquer was found to be from 4.5 to 6.