

# 漆と植物油との相互作用

(植物油を添加した漆の硬化速度とその塗膜の粘弾性について)

見 城 敏 子

## 1. ま え が き

漆には、光沢、透明性などを良くするため、植物油を混合する場合がある。植物油としては、主としてアマニ油、エノ油、桐油などが用いられる。本報では、これら乾性油が漆塗膜の硬化及び硬化した塗膜の性状にどのような影響を与えるかについて報告する。使用した油は大豆油、アマニ油、日本産キリ油である。

## 2. 試 料

2.1 使用した漆の分析値は表—1 (JIS K 5950-1956 により分析) の通りである。

表—1 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%

## 2.2 乾 性 油

使用した大豆油、アマニ油、日本産キリ油の性状は表—2 の通りである。

表—2 使用した油の性質

試 料	比重(20°C)	酸 価	鹼 化 価	沃 素 価
大 豆 油	0.9273	3.4	191.1	130.7
ア マ ニ 油	0.9327	2.1	189.6	182.3
日本産キリ油	0.9350	4.0	192.5	156.4

\* 常法 (上野誠一『油化学』を参考とした) により測定

## 3. 測 定

3.1 漆に大豆油、アマニ油、日本産キリ油を各 10, 20, 40 重量%練りこんだものを前報<sup>1)</sup> 同様にポリエチレン膜上に 0.01 mm の厚さに塗布し、相対湿度 (以下 RH と称す) 75%, 温度 20°C のデシケーター中に放置し、一定時間々隔で赤外吸収スペクトル (以下 IR スペクトル と称す) を測定した。

## 3.2 粘弾性の測定

厚さ 0.02 mm, 幅 5 mm, 長さ 35~40 mm の乾燥塗膜のテストピースを作り、直読式動的粘弾性測定器 (バイブロン DDV-II 型, 東洋ボールドウィン社製) を用いて、周波数 110 Hz, 昇温速度 1°C/min で 20°C から 110°C 間について測定した。

## 4. 結 果

使用した大豆油、アマニ油、日本産キリ油のおのおの単独の塗膜は22日後にはいずれも無色透明にほぼ固化した。その塗膜の IR スペクトル (図—1 a A, B, C) は  $1,740\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$

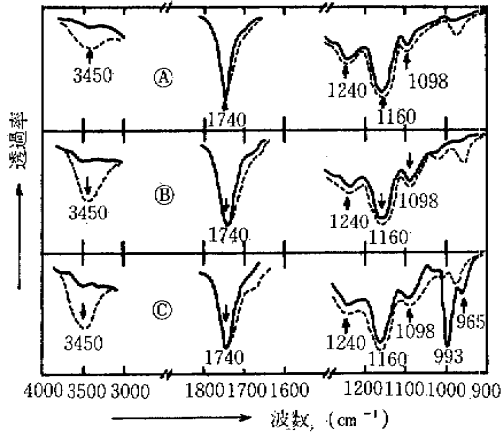


図-1 a 大豆油(A), アマニ油(B), キリ油(C)の IR スペクトル  
 ——塗膜作成直後  
 .....22日後

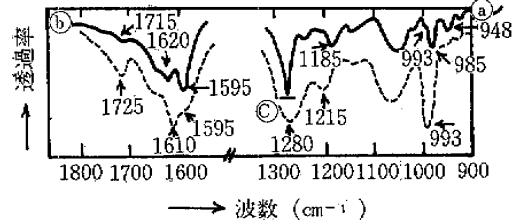


図-1 b 漆単独の IR スペクトル  
 ——塗膜作成直後  
 .....22日後

に鋭い吸収,  $1,160, 1,240, 1,098 \text{ cm}^{-1}$  (いずれも  $\nu\text{-O}^3$ ) に吸収帯を示しており, 22 日後には  $3,450 \text{ cm}^{-1}$  のヒドロペルオキシドまたはヒドロキシル基の吸収<sup>4)</sup> が生じ,  $1,740 \text{ cm}^{-1}$  の低波数側がふくらみ, 種々のカルボニル基の生成を示し<sup>5)</sup>, 酸化重合が起こっていることがわかる。キリ油の場合 (図-1 c) には他の油と異なり, 初めから  $\alpha$ -エレオステアリン酸の共役トリエン<sup>6)</sup> による  $993 \text{ cm}^{-1}, 965 \text{ cm}^{-1}$  の吸収が鋭く見られるが, 22 日後には消えて  $980 \text{ cm}^{-1}$  付近の幅広い吸収に変化している。キリ油とアマニ油は大豆油に比べて酸化重合速度が大きいことがわかる。使用した漆単独の塗膜作成直後および 22 日後の IR スペクトルを図-1 b に示す。

4.1 大豆油添加の影響

大豆油を添加した漆塗膜の IR スペクトルを図-2 に示す。 $1,715 \text{ cm}^{-1}$  に初めから深い吸収があり,  $1,740 \text{ cm}^{-1}$  にある肩は時間の経過と共に鋭く深い吸収に変化する。これは不飽和脂

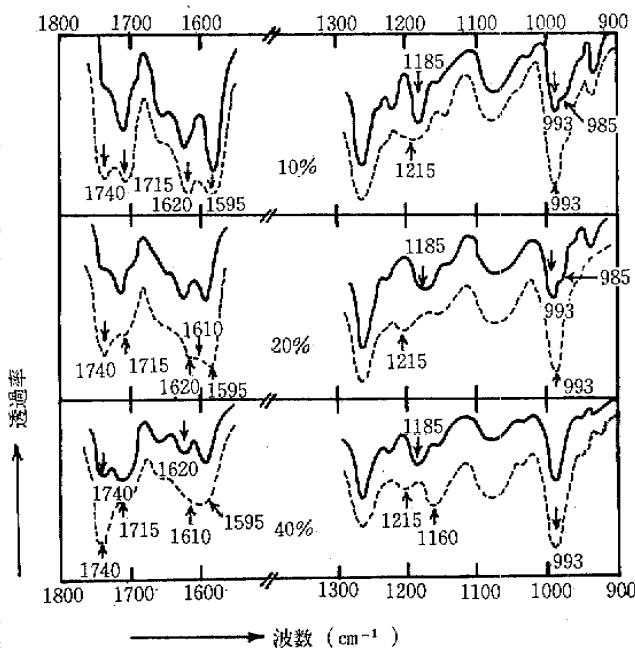


図-2 大豆油を添加した漆塗膜の IR スペクトル  
 ——塗膜作成直後  
 .....22日後

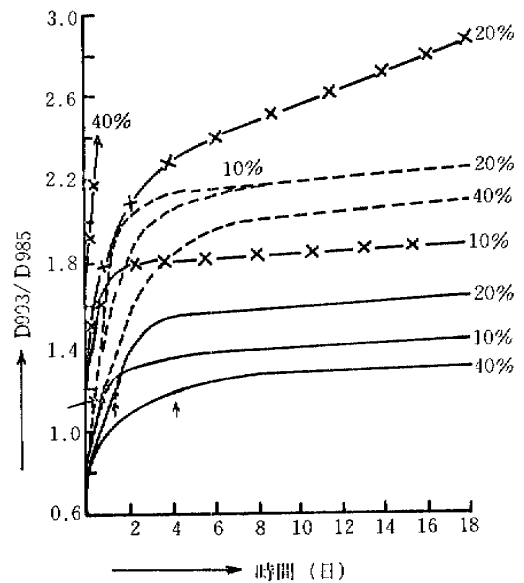


図-3 大豆油(——), アマニ油(.....), キリ油(-×-)を添加した漆塗膜の  $D_{993}/D_{985}$  と時間の関係

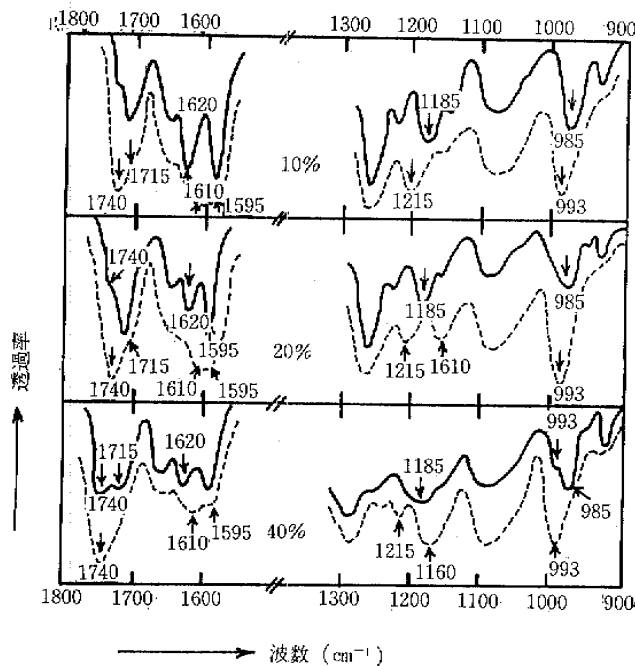


図-4 アマニ油を加えた漆塗膜の IR スペクトル  
 — 塗膜作成直後  
 .....22日後

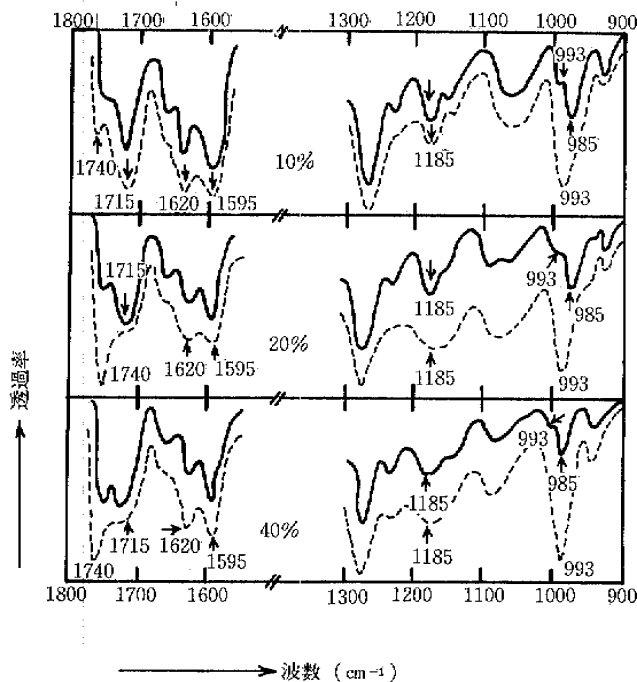


図-5 キリ油を加えた漆塗膜の IR スペクトル  
 — 塗膜作成直後  
 .....22日後

図-3 から求めた  $t_1$  ( $D_{993}/D_{985} = 1.2$  の時間) は表-3 のようになる。

表-3  $D_{993}/D_{985} = 1.2$  における時間

油の添加量	大豆油	アマニ油	キリ油
10%	19.2時間	12.0時間	4.8時間
20%	33.6 "	14.4 "	"
40%	96.0 "	19.2 "	—

脂肪酸メチルの場合<sup>7)</sup>と同様である。

前報<sup>1)</sup>と同様図-1bで a ( $880\text{ cm}^{-1}$ ) を 100%, c ( $1,280\text{ cm}^{-1}$ ) を 0% として吸光度比  $D_{993}/D_{985}$  と時間の関係を求めると図-3 のようになる。図-3 から  $D_{993}/D_{985} = 1.2$  の時間  $t_1$  (指触乾燥に相当する) を見ると、漆単独の場合 (約 0.3 日) より長く、大豆油の増加とともに乾燥が遅くなった。

#### 4.2 アマニ油添加の影響

アマニ油を添加した漆塗膜の IR スペクトルを図-4 に示す。

$1,715\text{ cm}^{-1}$  の吸収が初めから深く、 $1,740\text{ cm}^{-1}$  の吸収が著しく増す点は大豆油の場合 (図-3) と似ているが、22 日後に  $1,620\text{ cm}^{-1}$  の吸収が消え、 $1,610 \sim 1,595\text{ cm}^{-1}$  の幅広い吸収に変化し、 $1,215\text{ cm}^{-1}$  の吸収が生じる点は漆単独の場合 (図-1b) に似ている。 $D_{993}/D_{985} \sim t$  曲線 (図-3) から見ても、アマニ油の硬化阻止作用は極めて小さい。

#### 4.3 キリ油添加の影響

キリ油を添加した漆塗膜の IR スペクトルを図-5 に示す。初期の  $1,715\text{ cm}^{-1}$  の深い吸収と  $1,740\text{ cm}^{-1}$  の吸収の経時増加とは大豆油、アマニ油に似ているが、塗膜作成直後から  $993\text{ cm}^{-1}$  に吸収がある。 $D_{993}/D_{985} \sim t$  曲線 (図-3) では短時間で乾燥しているように見えるが、実際には乾燥していない。キリ油のように  $993\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収のある添加物の場合には  $t_1$  で指触乾燥を推定できないことがわかる。

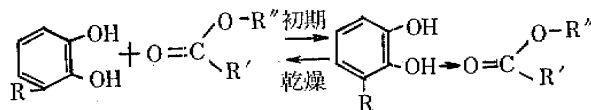
### 5. 考 察

表-3から、大豆油の場合、添加量が倍になると $t_1$ は2~3倍となり、明らかに漆の硬化を遅くする。アマニ油は硬化を遅くするがその作用は極めて小さい。キリ油の場合、前述の理由で $t_1$ から硬化を判定することはできない。漆塗膜の硬化に伴うIRスペクトルの変化の特徴は $1,610\text{ cm}^{-1}$ の出現と $1,610\sim 1,595\text{ cm}^{-1}$ の吸収の一本化であるが(図-1b)、キリ油の場合(図-5)、これらの変化はアマニ油(図-4)より小さく、従ってアマニ油より硬化が遅いと推定される。

塗膜の動的弾性率 $E'$ は大豆油、アマニ油の場合(図-6)、10%の添加では漆単独とほぼ同じであり、むしろ低温では僅か高いが添加量の増加と共に低下する。キリ油(図-6)は10%添加でも漆より $E'$ は低下し、高温での低下が他の2つの油に比べて大きい。キリ油は塗膜の可塑化作用が高温で特に大きくなることを示す。塗膜の硬化時間および動的弾性率から見て、今回使用した3種の油のうちアマニ油が漆の硬化速度、動的弾性率に及ぼす影響が最小であり、塗膜に光沢を賦与する目的では最も適していると思われる。

動的弾性率(図-6)は油の添加量が10%では漆単独塗膜とあまり変わらないが添加量が20%以上では明らかに低下する。また硬化した塗膜を見ると添加量が40%では明瞭に油が表面上ににじみ出ており、20%でもややその傾向が見られる。このことからアマニ油を添加する場合も10%程度までが好ましく、20%以上は避けるべきである。

漆に乾性油を添加するとき、初期に現われる $1,715\text{ cm}^{-1}$ の吸収(図-2, 4, 5)は乾性油(図-1A, B, C)にはなく、漆単独(図-1b)の $1,715\text{ cm}^{-1}$ の小さい吸収とも異なる。しかも、塗膜の硬化に伴って $1,715\text{ cm}^{-1}$ の吸収は浅くなり、代って $1,740\text{ cm}^{-1}$ に鋭い吸収が現われる(図-2, 4, 5)。この現象は脂肪酸メチルを漆に添加した場合にも見られ<sup>7)</sup>、脂肪酸の $>c=0$ とウルシオールとの間の水素結合により $1,740\rightarrow 1,715\text{ cm}^{-1}$ へのシフトが生じ、重合に伴って水素結合が消失して $1,715\rightarrow 1,740\text{ cm}^{-1}$ が起こると考えられる。



水素結合による $>\text{C}=\text{O}$ の低波数側へのシフトは既に知られ、アルデヒド、ケトンでは $27\sim 64\text{ cm}^{-1}$ シフトされるといわれている<sup>9)</sup>。

これを確かめるため、ウルシオールの骨格化合物であるカテコールおよびそのメチル誘導体の $o$ -メトキシフェノール、 $o$ -ジメトキシベンゼンならびに脂肪族アルコールである $n$ -ブタノールの各々にオレイン酸メチルを20%添加し、IRスペクトルを測定すると、カテコールでは $1,712\text{ cm}^{-1}$ 、 $n$ -ブタノールでは $1,720\text{ cm}^{-1}$ に新しい吸収が生じるが、 $o$ -メトキシフェノールでは $1,741\text{ cm}^{-1}$ に変化はなく、短波数側にふくらみが生じ、 $o$ -ジメトキシベンゼンでは全く変化がない。即ちオレイン酸メチルの $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ が $-\text{OH}$ を含む化合物と混合する時に限り短波

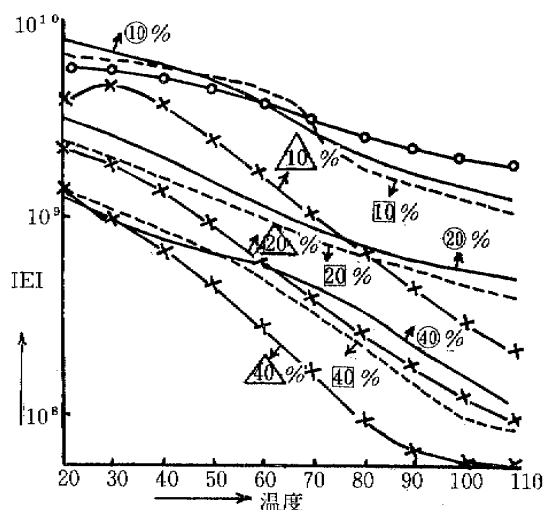


図-6 漆のみ(—○—)および大豆油(—□—)、アマニ油(……△……)、キリ油(---×---)添加漆塗膜の動的弾性率

数側に新しい吸収を生じる。このことは C=O 基との間に水素結合の形成を実証している。

以上のことから脂肪酸トリグリセリドと漆の場合  $1,740\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1,715\text{ cm}^{-1}$  のシフトはエステルの C=O 基とウルシオールとの -OH 間の水素結合の結果であることが明らかである。このシフトの大きさが -OH の種類およびエステルの種類によって異なる点も興味ある問題である。

#### 文 献

- 1) 見城敏子「漆塗膜の硬化に及ぼす pH の影響」保存科学 15号 p. 4 1976年
- 2) 浜口博『赤外吸光図説総覧』p. 365, 三共出版, 昭和48年
- 3) 浜口博『赤外吸光図説総覧』p. 226, 三共出版, 昭和48年
- 4) 竹下寿雄, 宮内徳之「乾性油塗膜の暴露による赤外線吸収スペクトル変化」色材協会誌 39巻, p. 189, 1966年
- 5) 竹下寿雄, 田中武英「非共役型乾性油の乾燥過程について」油化学 6巻3号, p. 139, 1957年
- 6) 熊野谿從「赤外線および近赤外線吸収スペクトル分析」11巻11号, p. 577, 1962年
- 7) 見城敏子「漆塗膜の硬化に及ぼす不飽和脂肪酸メチルエステルの影響」色材協会誌 48巻, p. 601 1975年
- 8) V. C. Farmer, N. F. Hayes, R. H. Thomason, J. Chem. Soc., p. 3, 600, 1956年
- 9) L. H. Briggs, L. D. Colobrook, Chem. Ind., p. 200, 1955年

### Interaction between Japanese Lacquer and Drying Oils

Toshiko KENJO

Japanese lacquer films with soybean, linseed and Japanese tung oils added were investigated for their hardening process and for properties of their hardened films. The results obtained as follows:

- (1) When a drying oil was added to Japanese lacquer, the absorption band at  $1,740\text{ cm}^{-1}$  attributed to  $>C=O$  group ( $\nu_{C=O}$ ) shifted to  $1,715\text{ cm}^{-1}$  and the absorbance at  $1,740\text{ cm}^{-1}$  sharply increased upon the hardening of the film. This phenomenon, which had been already found in Japanese lacquer film with methyl oleate added, is due to the formation and the appearance of hydrogen bonding between the  $>C=O$  group of the oil and the -OH group of urushiol.

This was confirmed in that when methyl oleate was added to catechol and its methyl derivatives, the shift of the  $\nu_{C=O}$  band toward the lower wave number side occurred only in those compounds having -OH group with the oleate added.

- (2) The addition of drying oils retarded the hardening of Japanese lacquer. The retardation tendency was in the following order: soybean oil > tung oil > linseed oil. Adding the oils also lowered the elastic modulus of the lacquer film. In the view points of drying rate and lustre and elastic modulus of the hardened films, it can be said that linseed oil is the most suitable one as an oil to be added to Japanese lacquer.