

## 〔報告〕 硬化乾燥初期の漆塗膜に水が与える影響

倉島 玲央・佐藤 則武\*・早川 典子

### 1. はじめに

漆は調度品や祭器、建造物の塗料として古くから用いられ、国宝や重要文化財として指定を受けている文化財は非常に多い。その修理方針は文化財分野によって異なり、工芸品修理では、資料から劣化の原因物質を除去し強化処置を行うことで、後世に資料を伝えることを目的とする。一方、建造物の修理においては、構造の強化や技術の伝承の他に美観の回復も主な目的となるため、多重構造である漆塗装のうち損傷の進行した層まで剥がし、新たに漆下地を整え、さらに漆による中塗り、上塗りが実施される場合がある。漆を硬化させるには適切な温湿度を保つ必要があり、硬化乾燥初期に水滴や指が接触すると、除去のできない痕が残るという現象が経験的に知られており、屋外での漆塗りの作業は室内に比べると難しいといえる。特に雨水や結露で濡れが生じてしまった場合の水滴の接触痕については、塗膜の広範囲に影響を与える可能性がある（写真1）。美観の回復が目的の一つである漆塗装において非常に厄介な問題であるといえるが、この接触痕に関する研究はされていない。

そこで本研究では、硬化初期における水の接触が漆塗膜に与える影響について、デジタルマイクロスコープ観察と光沢度測定から、接触痕が残るメカニズムやそれを防ぐには漆がどの程度硬化する必要があるか考察した。

### 2. 漆の硬化と接触痕について

漆とはウルシ科植物から採取される樹液を指し、ウルシオール、水、酵素、多糖類、糖タンパク質から構成される W/O 型のエマルジョンである。漆の硬化は、ウルシオールの酵素重合



写真1 黒漆塗膜上における水滴の接触痕の例

\*日光社寺文化財保存会

により反応が開始し、その後、酸化重合によってさらに反応が進行し、ウルシオール<sup>1)</sup>の重合によって三次元網目構造が形成されると、あらゆる溶媒に不溶である堅牢な漆塗膜が得られる。

日本や中国で採れる漆は同じ樹種である *Toxicodendron vernicifluum* (和名、ウルシノキ) 由来であり、ウルシノキを掻いて得た樹液から表皮などの夾雑成分を取り除いたものを生漆<sup>きうるし</sup>、なやし(攪拌)とくろめ(加熱攪拌)とよばれる工程によって生漆の水分量(約30%)を1%から3%程度に減らしたものを精製漆とよぶ。また、水酸化鉄等で生漆を化学反応させてから精製したものが黒漆である。生漆は主に漆塗装の下地に用いられ、黒漆は中塗りや上塗りなどの漆塗膜に使用される漆の一つである。漆の硬化は、酵素が活性化する、20-25℃、60-80% RH 前後の温湿度条件で良く進行し、条件から大きく外れると硬化が進行しなくなることもある。息を吹きかけると結露により曇りようになる状態(息乾燥)を経て、指で触って粘着性を感じない状態(指触乾燥)、指の爪で押し付けたとき爪痕が残らない状態(硬化乾燥)へと変化し、硬化乾燥以降も重合は進行し、漆塗膜の堅牢性はより高まっていく<sup>1)</sup>。この硬化乾燥初期の漆塗膜に水滴あるいは指が接触すると、接触痕が残ってしまう現象は、工芸分野では「吸上げ」として知られている。水や指に含まれる油脂の接触以外にも、養生用のマスキングテープやサランラップの付着によっても引き起こされ、硬化乾燥初期にこれらが付着し、しばらく経過してから附着物を除去すると、接触痕が残ってしまうといわれている。

ちなみに、この「吸上げ」は加飾技法の用語としても存在するが<sup>2)</sup>、不乾性漆(酵素の活性が失われてそれ自体では硬化することのできない漆)を使用する等、本研究で対象とする「吸上げ」現象とは異なる技法と考えられる。

### 3. 試料

漆の硬化乾燥初期における水の接触が塗膜に与える影響をデジタルマイクロスコブ観察と光沢度の変化から考察するため、硬化乾燥初期に漆塗膜上で雨水や結露によって濡れが生じ、それが自然に乾燥した、という条件を想定して、以下のような試料の作成を行った。なお、漆塗装現場での試料作成も検討したが、光沢度を測定する上で十分な大きさの試料が必要であったこと、安定した温湿度環境で試料を管理して他の要因(砂埃の付着、外力の作用等)を排除することを優先したため、実験室での試料作成を選択した。

上塗り用に用いられる黒漆(日本産、中国産)と、下地用の漆として用いられる生漆(日本産)の計3種類の漆を用意(いずれも2022年購入)した。数年前に中塗りまで済ませ硬化乾燥しきった手板に60 mmの膜厚として設定したアプリケータ(BEVS 1803/60/1, BEVS製)を用いて幅60 mmで漆を塗布し、25℃、70% RHに制御した恒温恒湿槽内に、塗膜の水平を保って24時間静置した。いずれの漆もドラインタイムレコーダ(BEVS 1813, BEVS製)での計測から、24時間以内に硬化乾燥することを確認している。漆を塗布してから1日、3日、7日経過毎にピペッターを用いて純水を2 mL塗膜表面に滴下した。およそ5 cm×2 cm角になるようピペッターの先端を使って水滴を広げ、23-24℃、50-55% RHの室内環境下で塗膜の水平を保ったまま自然乾燥させ、滴下した箇所を試料とした(図1)。なお、水滴を滴下してから8時間程度は白い析出物などが生じることはなく、時間の経過とともに水滴を滴下した位置で水滴の厚みが薄くなっていき、20時間以内に水滴が蒸発し自然乾燥したことを確認している。

### 4. 分析機器・条件

硬化乾燥初期の漆塗膜に水滴を滴下した場合、塗膜にどのような影響が生じるのか、表面観察および光沢度から評価した。また、フーリエ変換型赤外分光分析(以降、FT-IR分析)によ

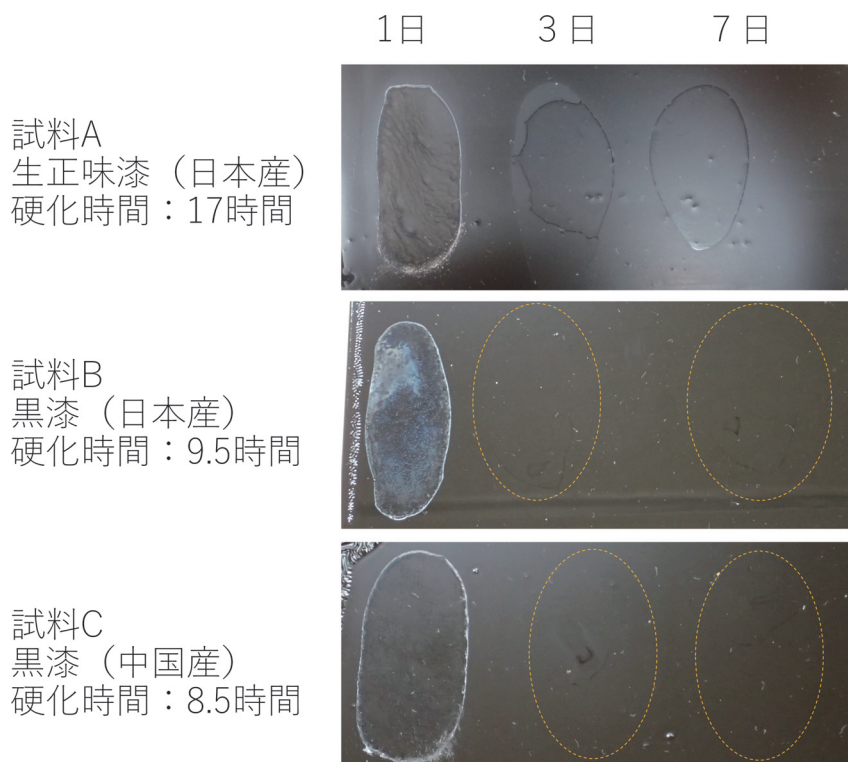


図1 試料（左から漆を塗布して1日，3日，7日経過した箇所。接触痕がほとんどない試料箇所についてはおおよその位置を点線で囲んだ）

て，一部試料の表面に析出した白色固体の同定を行った。

#### 4-1. 表面観察

デジタルマイクロスコープ（HRX-01，HiROX社製）にレンズ（MXB-2500 REZ，同社製）を装着し，明・暗視野条件下で試料の表面状態を観察した。

#### 4-2. 光沢度

グロスメータ（GM-1，スガ試験機製）を用いて，水滴を滴下した箇所の中心部付近の60°の鏡面光沢度を3回測定し，その平均値を光沢度とした。また，この機器は光沢校正標準板を連続30回測定したときの標準偏差が0.5以内を示すものである。

#### 4-3. FT-IR 分析

FT-IR分析は主に有機物の分析に使用される手法である。赤外線は試料に照射されると分子の回転エネルギーや振動エネルギーに変換されるため，透過または反射した光量を測定することで，分子の構造や官能基に関する情報を入手することができる。

本研究では，IRTracer-100（SHIMADZU社製）に1回反射型ATR測定装置（NIRacle10，同社製）を装着し，積算回数45回，測定範囲4000  $\text{cm}^{-1}$ ～600  $\text{cm}^{-1}$ ，分解能4  $\text{cm}^{-1}$ の条件で，採取した析出物の測定を行った。

## 5. 実験結果

### 5-1. 表面観察

デジタルマイクロスコブ画像を図2に示す。試料A, B, Cすべてにおいて、漆を塗布してから1日経過後に水滴を滴下した場合、水滴が乾燥するとその箇所では表面の白色化が確認された。特にその際の部分において顕著であり、20  $\mu\text{m}$  程度の白色固体が析出していた(図3)。3日および7日経過後に水滴を滴下した場合、いずれの試料においても析出物の確認はできなかった。Aでは水滴を滴下した際の部分に沿って生漆塗膜の断裂が生じ下層の光沢のある漆塗膜が露わになっている。7日経過すると、際における断裂の程度が収まり、接触していた水滴の中心方向(矢印方向)に剥離しているような跡が見られた。B, Cでは水滴を滴下した際部分の変化が確認しづらい部分があったため暗視野観察も行っている。3日の時点では黒漆塗膜が隆起し、Aと同様に剥離したような痕跡が認められる箇所もあったが、7日経過した試料においては隆起の程度が小さくなり剥離も認められなかった。

### 5-2. 光沢度

試料の光沢度を図4に示す(Bの光沢度は一部測定できていない)。生漆のAに比べ黒漆であるB, Cの光沢度が総じて大きく、BよりもCの方が艶のある黒漆であることが分かる。次にAに注目すると、漆を塗布してから1日経過した時点で純水を滴下した試料の光沢度は滴下していない試料に比べて減少するが、3日以降経過してから滴下した試料の光沢度は、滴下していない試料の光沢度と同程度であった。Cについても同様の傾向が確認され、Bについても1日経過した時点で光沢度の減少が確認された。また、水滴が接触することで、時間差で影響が出る可能性があるか調べるために、3か月後に光沢度の再測定を行った。比較が可能なA, Cで

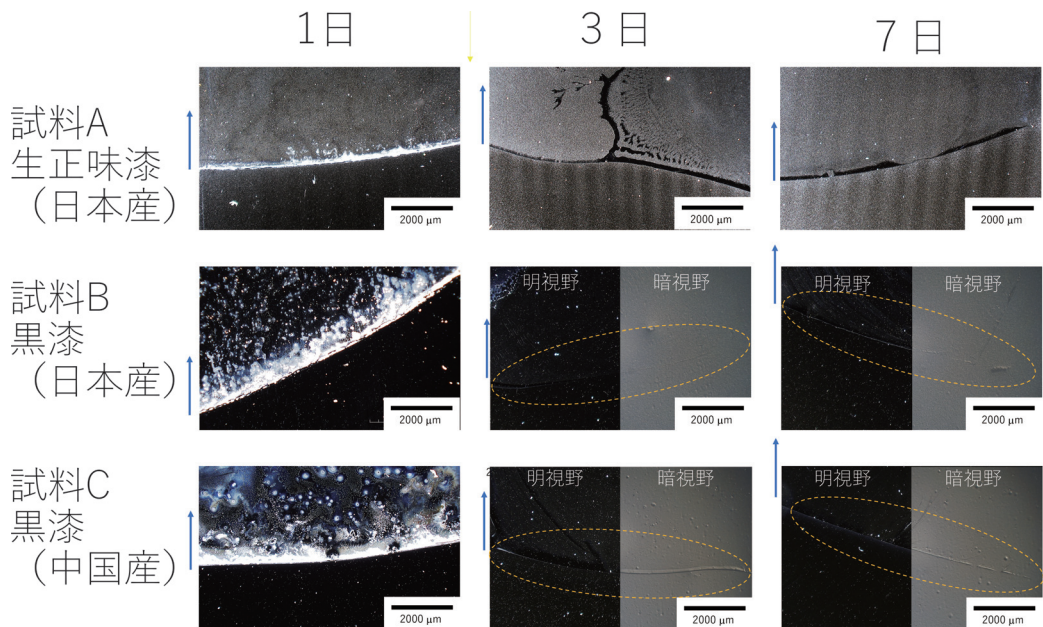


図2 表面観察の結果(左から漆を塗布して1日, 3日, 7日経過してから水滴を滴下した試料, 水滴が接触していた箇所を矢印方向で示し, 変化が見えにくい箇所は点線で囲んだ)

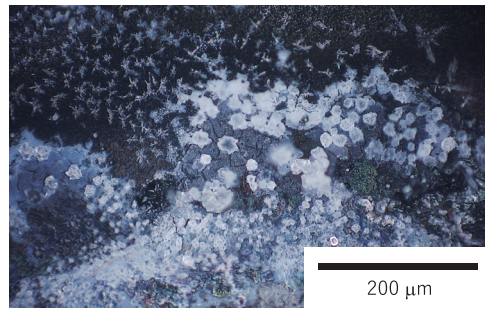


図3 試料Cより析出した白色固体

ちらにおいても水滴を滴下していない漆塗り部分と試料の光沢度は、初めに測定した光沢度よりやや低い傾向にあった。

### 5-3. FT-IR 分析

漆の塗布から1日経過した塗膜は水との接触によって明らかに白色固体を析出しており、この析出物の FT-IR 分析を行った (図5)。いずれの試料から採取した白色固体も OH 伸縮運動 ( $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ )、OH 変角運動 ( $1608\text{ cm}^{-1}$ )、CH 変角運動 ( $1398\text{ cm}^{-1}$ )、C-OH 伸縮、C-O-C 伸縮、CH 変角 ( $1074\text{ cm}^{-1}$  付近) の吸収が確認され、これは多糖類に特徴的なスペクトルである。また、漆塗膜と共通である OH 伸縮運動 ( $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ )、C-C 伸縮運動 ( $2922\text{ cm}^{-1}$ ,  $2853\text{ cm}^{-1}$ )、伸縮運動 ( $1618\text{ cm}^{-1}$ )、 $1437\text{ cm}^{-1}$ 、伸縮運動 ( $1074\text{ cm}^{-1}$ ) 由来の吸収の他、 $988\text{ cm}^{-1}$ 、 $719\text{ cm}^{-1}$ での吸収が試料A、Bにおいて確認された。つまり、試料A、Bから採取したサンプルは漆塗膜と多糖類の混合物、試料Cから採取したサンプルは多糖類であると同等した。試料A、Bについてはスパチュラで析出物を削り取る際に漆塗膜が混入したものと考えられる。

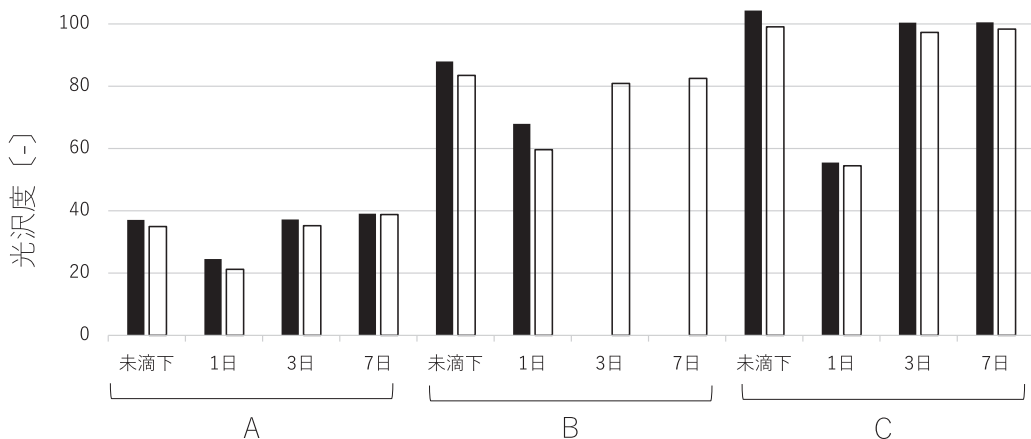


図4 硬化乾燥初期に水滴を滴下した漆塗膜の光沢度の変化 (■：滴下した水滴が十分に乾燥した後の測定結果, □：3か月後の再測定結果)

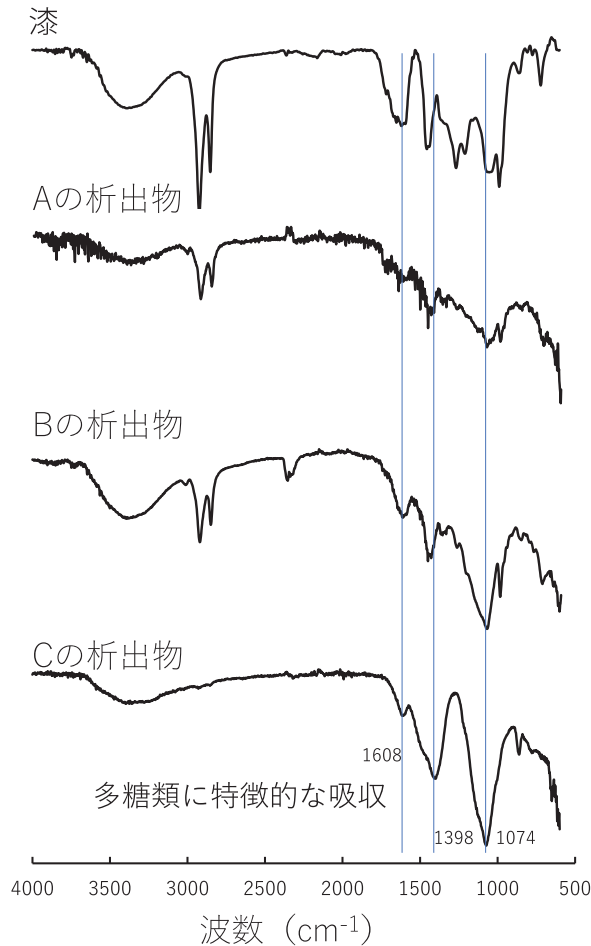


図5 漆と析出した白色物質のFT-IR スペクトル

## 6. 考察

今回用意したいずれの漆塗膜においても硬化乾燥初期に水が接触すると、二つの現象が引き起こされることが判明した。

一つ目は多糖類の析出である。多糖類は漆液の水に溶けた状態で酵素の安定化と吸湿性に寄与すると考えられており<sup>3)</sup>、硬化すると海島構造の状態ではウレシオールの重合物中に多糖類が点在し、また、塗膜内部よりも表面近傍で多糖類の割合が多くなることが確認されている<sup>4)</sup>。今回の実験結果に加えて、他の漆を塗布した場合やガラス板に塗布した場合でも、白色固体の析出を予備実験で確認していることから、試料上に析出した白色固体は漆に含まれていた多糖類であると考えるのが妥当である。硬化初期に漆塗膜に水が接触するとその析出が顕著であったのは、硬化はしているもののまだ柔軟性のある漆塗膜から多糖類の溶出が容易であったためであると推測される。屋外建造物において多糖類が析出している漆塗膜はあまり確認されないが、雨水によって析出した多糖類が洗い流されてしまった、あるいは、今回の実験条件とは実際の環境が異なるため析出していない、という二つの理由が考えられ、今後検証をする必要が

ある。

硬化乾燥初期に水が接触すると生じる現象の二つ目は、水滴が触れた際部分において、漆塗膜の断裂や隆起、あるいは剥離が発生し輪染みのような痕跡が残存することである。これは水の表面張力によって、まだ柔らかい塗膜が引っ張られて生じたものであると推測される。水分量が多い生漆は密度の小さな塗膜しか形成できずに漆塗膜が断裂してしまったのだと考えられるが、生漆は上塗り用ではなく下地等に使用される漆であるため、黒漆に比べれば接触痕を気にする場面は限定されると思われる。黒漆の場合、漆塗膜の硬化反応が進むにつれて表面張力への耐性が上昇し、黒漆塗膜の見た目の変化は肉眼では非常に確認しづらいものになっている。また、これらの接触痕は、微視的な塗膜表面の物理的損傷によるものであるため、水や溶媒で除去することは不可能であると思われる。

前述した二つの現象が発生している箇所は、肉眼あるいは顕微鏡観察から判断すると、最初に水滴が滴下されたその際の部分に一致、あるいは非常に近いと考えられる。水滴が物体表面から蒸発する過程においては、際の部分における蒸発速度が最大である一方で、液滴の中心付近から失った分の液量が補充され続け、蒸発過程の最後まで初めの水滴の際部分が保持されることが多いとされる（ピン止め効果<sup>5)</sup>。この効果により、際の部分で多糖類の析出が多いように見える、あるいは水の表面張力が漆塗膜にかかり続けて断裂や隆起、あるいは剥離が発生するのだと考えられる。

また今回の実験では資料によって、二重のリング状の接触痕が残る、あるいは接触痕にムラが生じる等の現象も確認された。水滴が乾燥する直前の漆塗膜の様相を確認することでピン止め効果も含めた上記の現象の検証を今後する必要があると考えられる。

## 7. まとめ

本研究では、硬化初期における水の接触が漆塗膜に与える影響について、デジタルマイクロスコープ観察と光沢度の測定結果から考察した。硬化乾燥初期（～3日）に水滴が付着すると多糖類の析出や接触痕が生じ、7日程度経過すると、接触痕の生じるリスクが減少することが明らかとなった、ただし、漆塗膜の膜厚が今回の60 μmより薄ければ接触痕が残りやすいことが予測される。また、接触痕は微視的な損傷が生じている箇所であることから、少しでも生じている時点で様々な劣化要因の影響を受けやすい状況にあることに変わりはないと言えるが、屋外建造物に漆塗りを施す場合は、最低でも1週間程度は漆塗膜に水が付着しないような措置を講じると接触痕の抑制が可能ではないかと考えられる。対策例を挙げると、日光社寺文化財保存会では漆塗りを終えた後、1か月程度養生を外さないようにして漆塗膜上での結露を防ぐ措置を講じている。工期の問題等もあるが、屋外建造物の漆塗装をする場合は同様の措置を講じることで、漆塗膜の美観を長く保つことが期待できるかと思われる。

また、多糖類の析出の有無や析出のムラ等、実験結果と屋外建造物での漆塗りで異なる挙動が見られたことから、漆の硬化乾燥時の温度や湿度、水滴の接触時間、その時の温湿度環境など、今後これらの条件の違いによって、生じる結果が異なってくるのか検証する必要があることも分かった。

## 参考文献

- 1) 永瀬喜助, 宮越哲雄:「漆化学入門講座」塗装と塗料 578, 49-65 (1998)
- 2) 沢口悟一, 『日本漆工の研究』, 丸善株式会社 (1933)

- 3) J. Kumanotani, *Prog. Org. Coat.*, 26, 163-195 (1995)
- 4) Hiroshi OYABU, Toru ASAMI and Toshio OGAWA : Deterioration Process of Urushi Films by Accelerated Weathering Test, *Materials Life*, 10 [1], 43-51 (1998)
- 5) Deegan, R. D. et al. Capillary flow as the causes of ring stains from dried liquid drops. *Nat.* 389, 827-829 (1997)

キーワード：漆塗膜 (lacquer coating film)；硬化乾燥 (dry-hard)；接触痕 (contact mark)；多糖類の析出 (precipitation of polysaccharides)



## Effect of Contact of Water Droplets on Lacquer Coating Film in Early Dry-Hard

KURASHIMA Reo<sup>\*</sup>, SATO Noritake<sup>\*\*</sup> and HAYAKAWA Noriko<sup>\*</sup>

It has been known empirically that when water droplets, such as those derived of dew condensation or rain, contact on a lacquer coating film in early dry-hard, contact marks indelible with wet cleaning remain. In the present study, the effect of contact of water droplets on a lacquer coating film in early dry-hard was examined through digital microscope observation and gloss measurement. Black lacquer (for the topcoat) and raw lacquer (for the foundation) are prepared for the sample.

When water droplets contacted on the lacquer coating films in the early dry-hard (~3 days), precipitation of polysaccharides and formation of contact marks occurred, and after about 7 days, contact marks on the black lacquer coating films became unnoticeable. Since microscopic damage has occurred in the areas of contact marks, it can be said that the speed of deterioration for the lacquer coating films with contact marks is faster than without contact marks.

The Association for the Preservation of the Nikko World Heritage Site Shrines and Temples takes measures to prevent dew condensation on lacquer coating films by not removing curing sheets for about a month after finishing lacquer coating. When applying lacquer to an outdoor building, it can be expected that the beauty of lacquer coating film is maintained for a long time by taking measures similar to the one described above.

---

<sup>\*</sup>Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

<sup>\*\*</sup>Association for the Preservation of the Nikko World Heritage Site Shrines and Temples