

〔報告〕 ミャンマー産漆と日本産漆の塗膜硬さに関する 定量的評価

倉島 玲央・早川 典子

1. はじめに

ウルシ科植物は70属980種からなる双子葉植物である。人類にとって有用な種が多く、果肉が和蝋燭の原料であるハゼノキ、種子や果実が食用となるカシューナットノキやピスタチオ、マンゴーの他に、塗料である「漆」が採取可能なウルシ（学名：*Toxicodendron vernicifluum*）、アンナンウルシ（学名：*Toxicodendron succedaneum*）、ブラックツリー（学名：*Gluta usitata*）などが挙げられる。この3種の植生地域は、東アジアから東南アジアであり、日本、中国、韓国では *Toxicodendron vernicifluum* が、台湾、ベトナムでは *Toxicodendron succedaneum* が、タイ、ミャンマーでは *Gluta usitata* が分布する。いずれの樹種から採れる漆も、主成分である脂質のほか、水、糖類、糖タンパク質、酵素から構成され、油中水滴型のエマルションである。漆は高温高湿条件下で硬化し塗膜を形成するが、漆液の成分組成や、主成分である脂質の分子構造が異なるため、その色味や光沢は異なる。例えば、日本に植生する *Toxicodendron vernicifluum* から採れる漆は独特な質感のあるこげ茶色の塗膜を形成し、ミャンマーに植生する *Gluta usitata* から採れる漆は非常に光沢のある黒色の塗膜を形成する。このような色味や光沢、さらには硬さ、耐候性などの漆の物性に関する研究は、日本で採取できる漆（以下、日本産漆）を対象に国内で盛んに行われてきており、現在は漆の物性改良など応用に主軸をおいた研究がされている¹⁾²⁾。一方で、ミャンマーで採れる漆（以下、ミャンマー産漆）に関する研究事例は著しく少なく、基礎研究も不十分である。

有機化合物から構成される材料が劣化することは不可避であるが、材料の用途や制作後の環境によって劣化の進行速度は大きく左右される。硬さをはじめとした光沢や色の変化などの物性に関する基礎研究は、その材料の劣化を判断する上で一つの目安となるため、物性研究は文化財修復に必須の研究である。また、文化財に使用される材料の基礎研究によって物性が解明されれば、その材料や技法が使用されるようになった経緯を知る手がかりとなりうる。

本研究は、研究報告の少ないミャンマー産漆の物性、特に硬さに焦点を当てたものである。日本産漆とミャンマー産漆の塗膜について硬さ試験の一種であるスクラッチ試験およびナノインデンテーション試験を行い、塗膜硬さを比較したので以下に報告する。

2. 硬さについて

硬さとは、他の物体によって変形を与えようとするときに生じる抵抗の大きさを示す尺度であり、材料や目的によって試験方法も大きく異なる。

日本産漆の硬さに関する評価は、1989年に永瀬らによって鉛筆硬度試験及び耐屈曲性試験を通して行われている³⁾。鉛筆硬度試験は、塗膜に鉛筆を押し当てて引いたとき、傷や圧痕が生じなかった最も硬い鉛筆硬度を比較する試験法であり、耐屈曲性試験は、金属板上に塗布してできた漆塗膜をボールに沿って折り曲げ、塗膜に割れが確認できたときのボールの最大径を比較する柔軟性に関する試験法である。ミャンマー産漆を用いた試験は行っていないが、日本産、

中国産、台湾産の生漆および素黒目漆を常温加湿あるいは加熱乾燥して硬化させた場合の塗膜の評価を行っており、明確な差異が確認できている。どちらの試験も、比較的簡易であるため、これらの試験法によって塗膜の物性の違いを明らかにできるのであれば非常に有用である。

しかし、これらの試験は定量化されたものではなく、あくまで大まかに区分されたものである。また、狭小な試験適応範囲も比較する上で障害になる場合がある。例えば、永瀬らによる日本産漆の耐屈曲性評価は「ボール直径2 mm」であり³⁾、試験の結果区分にこれより柔軟である区分は存在しない。この耐屈曲性評価をより柔軟性の高い試料に適応しても同じ「ボール直径2 mm」の結果が得られ、差異を見出すことは不可能である。

このような背景もあり、漆の硬さについて定量化を行っている研究が数例ある⁴⁾⁵⁾。例えば、日本産漆塗膜のビッカース硬さを継続的に求め、5000時間経過しても硬化が進行していることを小川は指摘している⁴⁾。岩手県工業技術センターでは、開発した速乾性漆と日本産漆（朱合漆、黒蠟色漆）のマルテンス硬さを求め、速乾性漆が短時間で硬化し、その硬さも通常の漆に比べて硬いことが判明している⁵⁾。しかし、いずれの研究においてもミャンマー産漆を扱った事例はなく、未だにミャンマー産漆塗膜の硬さについては明らかとされていない。ミャンマー産漆は、竹と馬毛から構成される馬毛胎漆器と呼ばれるミャンマーの漆器に使用されている。胎の特性上、その漆器は指圧で容易に変形する一方で漆塗膜が剥落することもなく、塗膜の柔軟性がうかがえる（写真1）。本研究では、ミャンマー産漆塗膜の硬さを定量化するため、硬さ試験に分類されるスクラッチ試験とナノインデンテーション試験を行い日本産漆との比較を行った。

3. 分析試料

アプリケーション（太佑機材株式会社製）を用いて、2.5 cm×7.6 cmのスライドガラスに幅1.5 cm、厚さ30 μmで以下の漆3種類を塗布し、日本産漆は硬化から168日経過したもの、ミャンマー産漆は硬化から205日経過したものを試料とした。漆の完全硬化は5,6ヶ月と言われているため⁴⁾、それに準じた。

- ・日本産 生漆（渡邊商店、生正味）
- ・平成29年12月にバガン漆芸技術大学提供「ネピドー」と表記されている試料。
- ・平成29年12月にバガン漆芸技術大学提供「シャン州」と表記されている試料。



写真1 指圧で変形する馬毛胎漆器

ミャンマーで漆の取れる地域は限定されており、ネピドーでは漆が産出されない。「ネピドー」の漆はおそらくシャン州やヤンゴン東部など他の地域から仕入れた漆であると考えられる⁶⁾。また、一般的にミャンマーにおいては「なやし」、「くろめ」とよばれる漆の精製を行っていないことが知られているため⁵⁾、比較対象である日本産漆についても、生漆を選択した。

使用した漆を写真2に示す。日本産漆は硬化過程で水分が抜けていくことにより生じた粒子状の様相を示しているのに対し、ミャンマー産漆2種は細孔が点在している様相であった。使用した漆については熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GC/MS) を行った。ガスクロマトグラフ質量分析装置 (Agilent Technologies 製, 7890A GC system および 5975C inert MSD with Triple Axis detector), 熱分解装置 (FRONTIER LAB 製, Multi Shot Pyrolyzer EGA/PY-3030D), キャピラリ分離カラム (FRONTIER LAB 製, Ultra Alloy PY-1, 30 m×0.25 mm×0.25 μm) を使用した。キャリアガスに流量1 mL/min の He を用いて、熱分解温度500 °C, インジェクション温度300 °Cで試料を分解, 導入し, オープン温度40 °Cで2分保持した後, 12 °C/min で昇温, 320 °Cで10分保持した。インターフェイス温度320 °C, EI モードでイオン化電圧を70 eV 印加することで計測した。

使用した日本産漆では m/z 108のイオンクロマトグラムより heptylphenol (P7) を頂点とするピーク群および3-pentadecylphenol (P15) が検出され, ミャンマー産漆2種では m/z 108のイオンクロマトグラムより, それぞれ heptylphenol (P7) を頂点とするピーク群および3-(10-phenyldecyl) phenol (P10Ph), 3-(12-phenyldodecyl) phenol (P12Ph) が検出された。このことから, 試料名通りの漆であることを確認した (図1)。また, m/z 60のイオンクロマトグラムより, 油脂に含まれる Palmitic acid, Stearic acid のうち, Palmitic acid のみ確認された。Stearic acid は検出されなかったこと, 早い流出時間帯で検出される低級脂肪酸のピーク群に対して Palmitic acid のピークが極めて小さいこと, 日本産漆は無油のものを使用したこと, 使用した漆にはほとんど油脂を含んでいないと推定している。

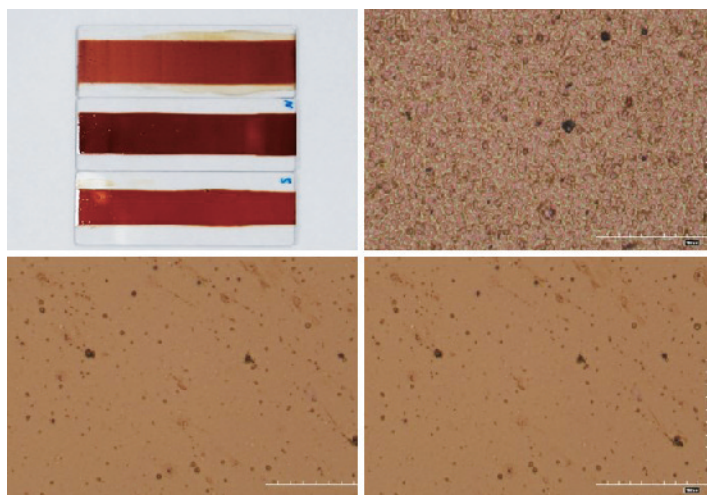


写真2 左上：試験に使用した漆塗膜（上から日本産漆，ミャンマー産漆（ネピドー），ミャンマー産漆（シャン州））右上：日本産漆（1000倍），左下：ミャンマー産漆（ネピドー）（1000倍），右下：ミャンマー産漆（シャン州）（1000倍）

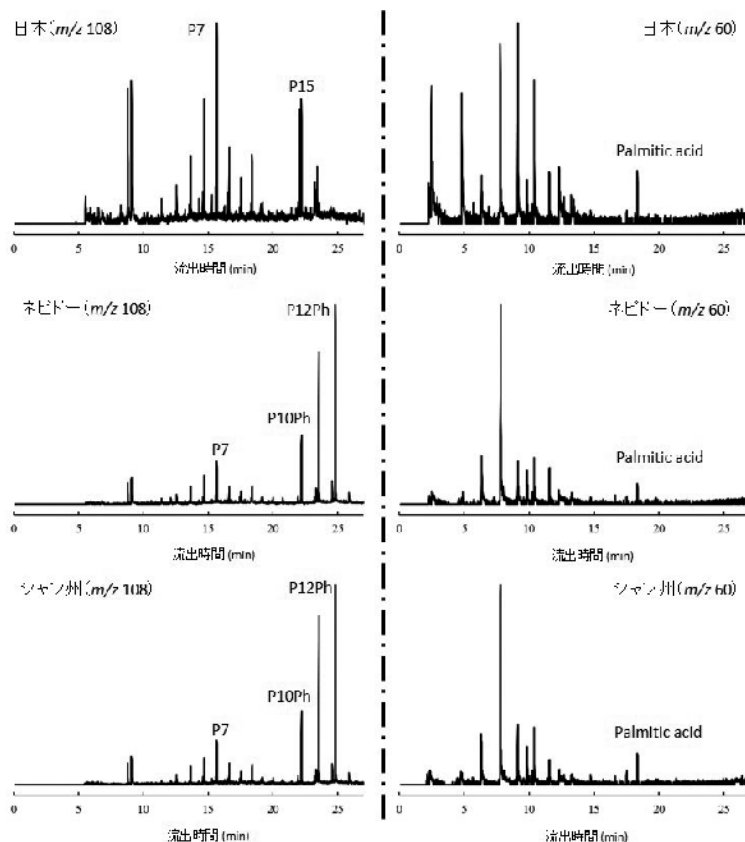


図1 各漆の抽出イオンクロマトグラム (左: m/z 108, 右: m/z 60)

4. 試験方法

4-1. スクラッチ試験

スクラッチ試験は、試料に圧子をスライドさせながら徐々に押し付けることによって生じる押し込み深さ、残存押し込み深さの比較、クラック等の破壊の発生加重を測定する試験法であり、破壊が発生する荷重を記録、比較することで定量的な評価が可能である。本研究では、漆塗膜の傷つきやすさについて評価を行うために、スクラッチ試験機 (SteP6-NST3, Anton Paar 製) を使用し、荷重を印加した際に発生する摩擦力、押し込み深さおよび、試験後の残存押し込み深さを測定し、顕微鏡写真と対応させた。試験条件は以下のとおりである。

カンチレバー HL-344, カンチレバー S/N High Load, 圧子種別 Sphero-conical, 圧子先端半径 $20\ \mu\text{m}$, 圧子 S/N SE-A36, 試験種別 Single Pass, Progressive load, 荷重 3-500 mN, スクラッチ速度 500 mN/min, 速度 2 mm/min, スクラッチ距離 1.99 mm, スキャン 3 mN, Pre & Post, 対物レンズ 50倍, 試験回数 1

4-2. 硬さ試験

ナノインデンテーション試験とよばれる、ステージの上に置かれた試料にダイヤモンド圧子を押し込んだ時の、荷重 (押し込み強さ) と変位 (押し込み深さ) を測定し、得られた荷重印加-

除荷曲線から硬さに関する物性値を算出する。本研究に用いた試料の膜厚は $30\mu\text{m}$ であり、試料を塗布した基板であるガラスの影響を避けるため、最大押し込み深さは塗膜の10%である $3\mu\text{m}$ 未満とした上で、荷重印加時の押し込み深さを測定し、得られたグラフより、インデンテーション硬さ、ヤング率、クリープ率を算出した。試験機 (CPX-UNHT2, 圧子種類 Berkovich, Anton Paar 製) を使用した。試験条件は以下のとおりである。

試験高さ条件：

アプローチ速度 25000 nm/min , コンタクト荷重 5 mN , コンタクト剛性の閾値 150 mN/mm , プレ試験荷重 500 mN , プレアプローチ 10% , 参照アプローチ 40% , 参照コンタクト荷重 5 mN

アプローチ条件：

アプローチ速度 6000 nm/min , アプローチ開始距離 3000 nm , プレアプローチ 10% , コンタクト剛性の閾値 150 mN/mm , コンタクト荷重 300 mN , 退避速度 2000 nm/min , 退避時間 0 s , 参照アプローチ速度 60000 nm/min , 参照コンタクト荷重 500 mN , 参照プレアプローチ 40%

押し込み条件：

試験モード Standard, 最大荷重 5 mN , 最大速度 10 mN/min , 除荷速度 10 mN/min , ポーズ 60 s , 試験回数 9

5. 結果と考察

5-1. スクラッチ試験

4-1. で示した条件で、徐々に荷重を増加させながら、各塗膜のスクラッチ試験を行った結果を写真3に示した。破壊が発生した箇所を丸で囲んでおり、その近傍の拡大写真が写真4である。

まず、日本産漆の塗膜の結果であるが、およそ 250 mN の荷重をかけたところ、クラックが発生したものの、割れが大きく広がることはなかった。一方で、ミャンマー産漆 (ネピドー) の塗膜には、 78 mN の荷重をかけた段階でクラックが入り始め、 141 mN の荷重をかけた段階でチッピングと呼ばれる、塗膜の脆性破壊が見られた。同じく、ミャンマー産漆 (シャン州) の塗膜には、 116 mN の荷重をかけた段階でクラックが入り始め、 118 mN の荷重をかけるとチッピングが生じている。以上より、ミャンマー産漆塗膜は日本産漆塗膜より早い段階でクラックとチッピングが生じており、ミャンマー産漆は日本産漆よりも傷つきやすい塗膜を形成することが示唆された。

次に、試験時に発生するスクラッチ方向とは逆向きに発生する摩擦力に注目する (図2(a))。塗膜の剥離など、接触面の表面変化を推測する上で、圧子と試料との間に生じた摩擦力は重要な手がかりとなる。日本産漆の塗膜はクラックが入った後も、摩擦力は小さな変動を繰り返しながら、単調に増加している。これはクラックが生じた後も塗膜上に圧子が密着し、チッピングが発生していないことを意味しており、顕微鏡観察の結果にも一致する。ミャンマー産漆の塗膜は初期の摩擦力が日本産漆に比べて大きく、塗膜の物理的性質および表面の滑らかさに起因していると考えられる。クラックが入ると、摩擦力は小さな変動を繰り返し、チッピングが生じ塗膜欠落部分においてはちょうど、欠落部分中心を極小にした摩擦力の低下が確認できた。

最後に、押し込み深さと残存押し込み深さについて考察する。押し込み深さとは、試料に圧子を押し込んだときの変位であり、塑性変形と弾性変形の和を示す。残存押し込み深さとは、試験終了後に試料の試験箇所をなぞって測定した変位であり、塑性変形を示す。塗膜が押し込まれた方向

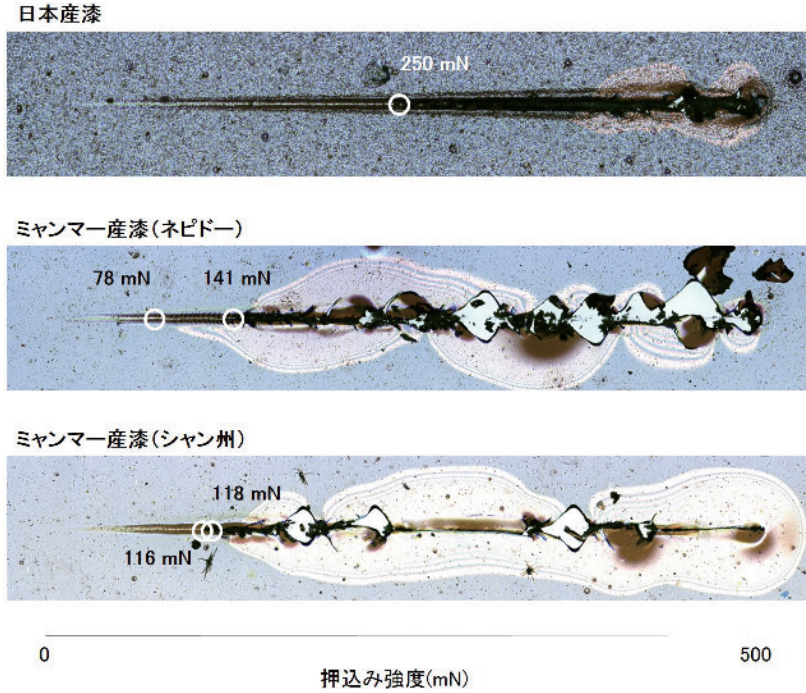


写真3 スクラッチ試験後の漆塗膜 (400倍, 全体像; 上から日本産漆, ミャンマー産漆 (ネピドー), ミャンマー産漆 (シャン州); 丸部は破壊発生箇所)

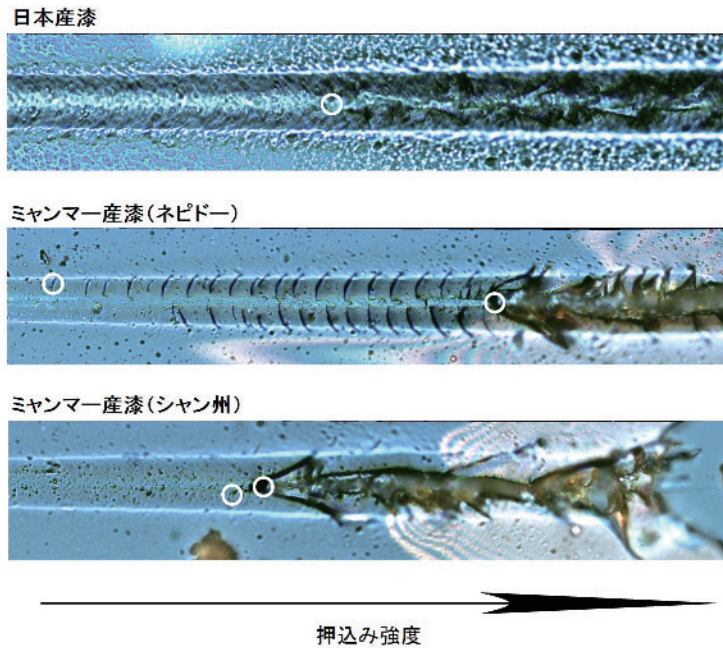


写真4 スクラッチ試験後の漆塗膜 (拡大像; 上から日本産漆, ミャンマー産漆 (ネピドー), ミャンマー産漆 (シャン州); 丸部は破壊発生箇所)

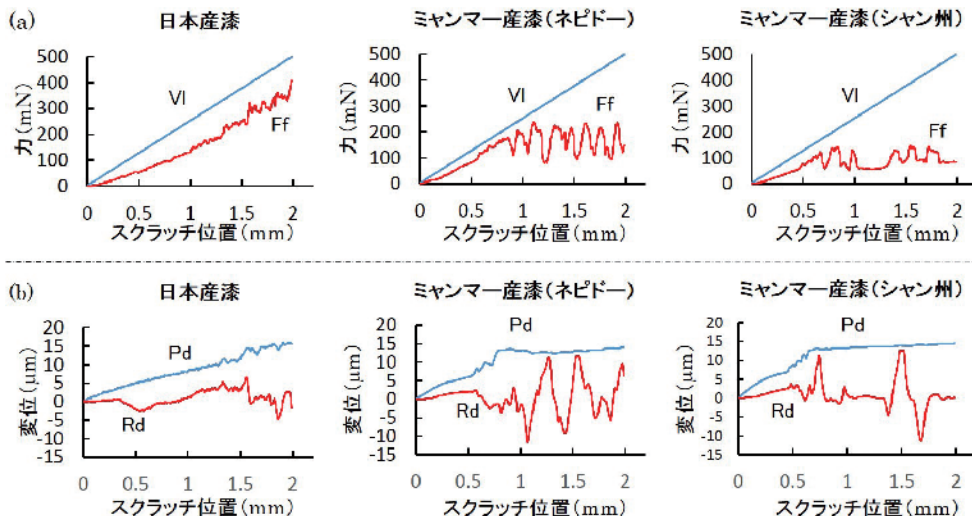


図2(a) スクラッチ試験時に漆塗膜へかかる垂直荷重(VI)と発生する摩擦力(Ff)(左から日本産漆, ミャンマー産漆(ネピドー), ミャンマー産漆(シャン州))
 (b) スクラッチ試験時の漆塗膜への押し込み深さ(Pd)と試験後の残存押し込み深さ(Rd)(左から日本産漆, ミャンマー産漆(ネピドー), ミャンマー産漆(シャン州))

を正として, 図2(b)に結果を示す

まず, 日本産漆塗膜への押し込み深さはミャンマー産漆塗膜2種に比べ, 変化が緩やかであり傷つきにくい塗膜であることが分かる。次に, 各漆の押し込み強さに対する残存押し込み深さの初期の変化の割合を比較する。

$$\text{日本産漆} : 0.398 \mu\text{m} / 0.0500 \text{ N} = 8.0 \mu\text{m} / \text{N}$$

$$\text{ミャンマー産漆(ネピドー)} : 0.585 \mu\text{m} / 0.0501 \text{ N} = 11.7 \mu\text{m} / \text{N}$$

$$\text{ミャンマー産漆(シャン州)} : 0.589 \mu\text{m} / 0.0501 \text{ N} = 11.8 \mu\text{m} / \text{N}$$

ミャンマー産漆塗膜の方が日本産漆塗膜に比べ, 押し込み強さに対する残存押し込み深さの初期変化値が大きいことから, より塑性的な挙動を示す一方で, 弾性を示さないことが推測される。漆は, 酵素重合と酸化重合を経て, 強固な塗膜を形成する。ミャンマー産漆は日本産漆に比べて, 硬化に関与できる分子が有する不飽和結合の割合が少ない。そのため, 日本産漆に比べミャンマー産漆は緻密な三次元網目構造を形成できず, 物性に影響が出たと推察される。また, 漆の樹液は採取時期や地域の気候によって組成が異なることが知られており⁷⁾, 2種のミャンマー産漆でクラックの入るタイミングが異なるのは, 塗布した漆の組成に起因するためではないかと考えられるが, 推察の域を出ない。

以上より, ミャンマー産漆塗膜は日本産漆塗膜より柔らかく塑性的であり, 漆塗膜表面に彫刻刀のようなもので線を刻む工程のあるミャンマーに伝統的な蒟醬(きんま)技法は, ミャンマー産漆の傷つきやすさをうまく利用した技法であることが推定された。

5-2. 硬さ試験

4-2. に示した条件で試験を行い、各試験回数分の荷重印加-除荷曲線を重ね合わせたグラフを図3に示す。いずれの漆塗膜においても、荷重を加えていくとゆるやかに押し込み深さは増大し、最大荷重を加え続けることによりさらに増大、荷重を除くと変形が回復し始めている。また、写真2で示したように、日本産漆塗膜はミャンマー産漆塗膜に比べて表面が粗いため、グラフのはらつきが生じている。次に、図4の除荷曲線の接線の傾きおよび、圧子と試料の接触深さ、接触深さでの圧子の投影面積および試料のポアソン比（0.35として仮定、多くの高分子材料のポアソン比は0.35近傍⁸⁾）から求めたインデンテーション硬さ、ヤング率、クリープ率を図4に示す。

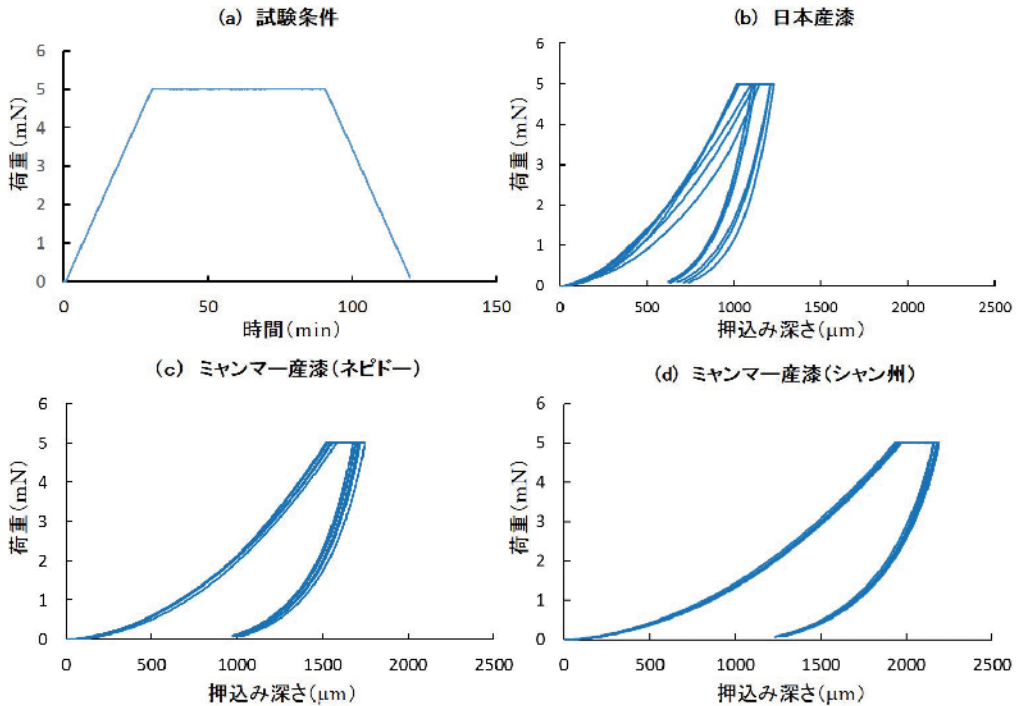


図3 硬さ試験の条件(a)と荷重印加-除荷曲線 ((b)日本産漆, (c)ミャンマー産漆 (ネピドー), (d)ミャンマー産漆 (シャン州))

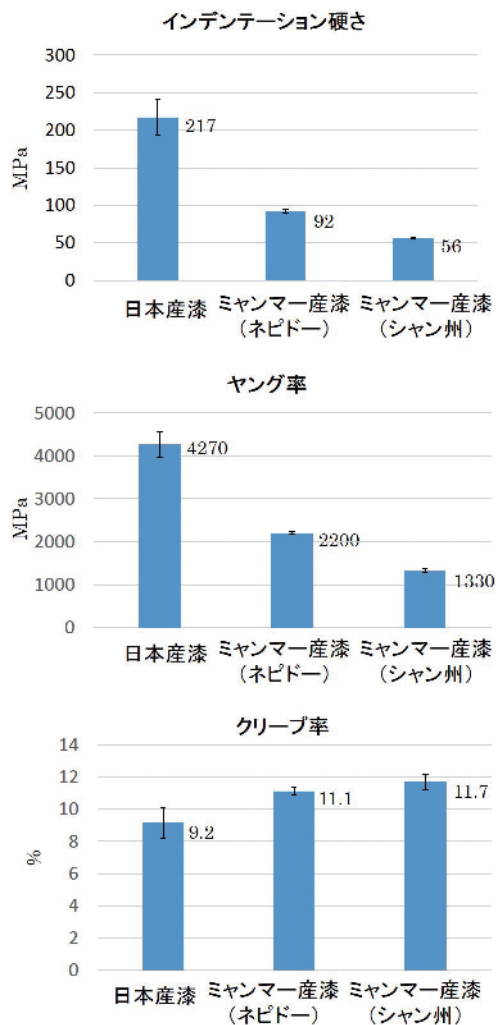


図4 漆塗膜の機械的特性 (上からインデンテーション硬さ, ヤング率, クリープ率)

インデンテーション硬さ：硬さを示す。大きいほど硬い。

ヤング率：応力を与えたときのひずみやすさを示す。大きいほど、変形しにくい。

クリープ率：持続的に応力を与えたときに、発生したひずみの割合。大きいほどひずみやすい。

図4より、2つのミャンマー産漆塗膜の方が日本産漆塗膜よりもインデンテーション硬さ、ヤング率が小さく、クリープ率が大きいことが示された。これより、ミャンマー産漆塗膜が柔らかく、変形しやすいことが判明した。柔らかさについては、スクラッチ試験の結果と一致し、変形のしやすさについては、馬毛胎漆器を変形させたときに漆塗膜が割れない一因であると推測できる。また、参考ではあるが、日本の生漆を500日経過硬化させた場合、インデンテーション硬さ換算値で206 MPaであったという報告があり⁴⁾、今回測定した日本産漆塗膜の硬さと同様の値を示している。

6. まとめ

日本産漆塗膜とミャンマー産漆塗膜について、ナノインデンテーション試験とスクラッチ試験を行い、硬さに関する試験を行った。試験の結果、ミャンマー産漆塗膜は日本産漆塗膜に比べ、傷がつきやすく柔軟性に優れていることが示された。ミャンマー産漆塗膜の物性は、漆塗膜に線を刻む工程のある蒟醬技法や、指圧で容易に変形する馬毛胎漆器に適していると判明した。今回、硬さ評価を行ったことで、漆器修復を行っていく上で有用なデータを得ることができた。

謝辞

スクラッチ試験およびナノインデンテーション試験をしていただいた(株)アントンパール・ジャパン ビジネスユニットキャラクターゼーション表面機械特性評価 アプリケーションスペシャリストの森垣氏、同セールススペシャリストの田代氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J. Kumanotani; Prog. Org. Coat., 26, 163 (1995)
- 2) 梶井紀孝、江頭俊郎、藤島夕喜代：平成23年成果発表会要旨集 (2012)
- 3) 塗装出版社編、塗装と塗料 漆化学入門講座 1～8、(1998)
- 4) 小川俊夫、甚内英樹：漆の劣化、マテリアル学会誌17、3、94-98、(2015)
- 5) 小林正信：地方独立行政法人 岩手県工業技術センター平成21年度地場産業連携促進基礎調査 (2010)
- 6) 独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所：平成25-27年度文化庁委託文化遺産国際協力拠点交流事業 ミャンマーにおける文化遺産保護に関する拠点交流事業報告書、1-184 (2016)
- 7) 伊藤清三：日本の漆、東京文庫出版、(1979)
- 8) 小川俊夫：工学技術者の高分子材料入門、共立出版、(2003)

キーワード：ミャンマー産漆 (Myanmar lacquer)；スクラッチ試験 (scratch test)；硬さ試験 (hardness test)；定量化 (quantitation)；馬毛胎漆器 (lacquerware made of horsetail hair and bamboo)

Evaluation of the Quantitative Hardness of Myanmar / Japanese Lacquer Coating Film

Reo KURASHIMA and Noriko HAYAKAWA

Lacquer is extracted from three plants of the family *Anacardiaceae*, namely, *Toxicodendron vernicifluum*, *Toxicodendron succedaneum* and *Gluta usitata*. *Toxicodendron vernicifluum* is distributed throughout Japan, Korea and China, *Toxicodendron succedaneum* throughout Taiwan and Vietnam, and *Gluta usitata* throughout Myanmar and Thailand. Extracted lacquer is different for each species in material properties. For example, lacquer extracted in Japan forms dark brown coating film with unique texture, and lacquer extracted in Myanmar forms black coating film with gloss.

The present study focuses on the properties, especially hardness, of Myanmar lacquer coating film. It is said that Myanmar lacquer coating film is softer than Japanese lacquer coating film, although this is hardly approached scientifically. Therefore, scratch test and nanoindentation test were conducted to evaluate the hardness of Myanmar and Japanese lacquer coating films.

As a result of the tests, it was found that Myanmar film is easier to scratch and more elastic than Japanese film. These properties of Myanmar lacquer make it suitable for the technique unique to Myanmar, namely *kinma* in which a line is cut in the lacquer coating film for decoration with pigments. In addition, some lacquerware are made from horsetail hair and bamboo, and are soft. Even when this lacquerware changes shape under stress, lacquer coating film is not broken. In this way, Myanmar lacquer coating film is suitable from the aspect of technique and materials. Such knowledge would be useful for Myanmar lacquerware restoration.