

# 薄膜旋回分散法により作製した生漆及びそのクロメについて

高分子系チーム 橘 洋一

## 要 旨

漆は、古来より使われてきた天然樹脂塗料であり、我々に非常になじみ深いものである。現在に至るまで、高品質な漆の開発を目的として、生漆（ウルシノキから採取した樹液を濾過したもの）の精製技術が種々検討されてきた。本研究では、生漆に約25%含まれる水分に着目し、薄膜旋回分散法を用いて分散を行い、漆液の乾燥時間に対する分散の効果、得られる漆塗膜の物性について検討した。加えて、得られた薄膜旋回分散生漆のクロメ（熱を加えながら攪拌していく工程）について検討を行った。生漆の分散の結果、分散における周速・処理時間を調整することで、水分量が生漆と同じであるにも関わらず、高光沢で高い透明性を有する漆塗膜を得ることが出来た。また、クロメを行うことで、これまでにない光沢・透明度を有する漆塗膜を得ることができた。本研究では、短時間で均質な高光沢の漆の精製を可能にしており、加えて、塗膜の透明度という観点から漆のバリエーションを増やすことができるため、新たな漆の活用に貢献できると考える。

## 1. 緒言

漆は、ウルシ科植物から採取された樹液を原料とする天然樹脂塗料であり、主として、油分（長鎖不飽和アルキルが置換したカテコール誘導体からなる脂質成分）と、油分中に分散した水分（水に溶解した水溶性多糖類や酵素を含む）とからなる<sup>1)</sup>。そのため、ウルシノキから採取した状態である生漆は、W/O型エマルジョン溶液であり、全体の約25%（質量換算）を占める水分は、漆中で水系粒子として存在している<sup>2)</sup>。また、漆の硬化反応は、主に酸化酵素（ラッカーゼ）が脂質成分を酸化重合することにより進行すると考えられている<sup>3)</sup>。この反応に関して判明していない部分もあるが、近年では、漆に含まれる成分の働きについて報告されつつある<sup>4,5)</sup>。旧来より、漆を精製する過程において、「ナヤシ」「クロメ」と呼ばれる工程が行われてきた<sup>6)</sup>。ナヤシの工程は、漆を数十分から数時間かき混ぜて練る操作であり、続いて行われるクロメの工程では、熱を加えながら攪拌を行う。これらの工程により、漆に含まれる水系粒子のサイズを小さくし、均一にすることで、得られる漆塗膜の光沢・透明度を上昇させることができる。

これまで、本研究所では、漆中の水系粒子の分散に着目し、3本ロールミルを用いて精製漆を作製する方法を開発してきた<sup>7)</sup>。この方法では、得られた精製漆の乾燥性が向上すると共に、硬化後の塗膜の光沢性及び光沢保持性（耐候性）も向上する。これは、「ナヤシ」「クロメ」を行った漆と比較して、塗膜の状態での水系粒子サイズを1/10程度に低下（数百nm程度）させ、水系粒子の分散

度を向上させたことに起因する。この精製漆は、現在市販されており、実用化を達成している<sup>8)</sup>。しかしながら、3本ロールミルを用いて精製漆を作製する場合、技術的なノウハウが必要となり、さらに、精製にかなりの時間が掛かる問題点がある。例えば、3本ロールミルを用いて20 kgの生漆から精製漆を製造するには約7～8時間を要する。

本研究では、様々な分散手法が存在する中で、薄膜旋回分散法に着目した。薄膜旋回分散法とは、溶液を薄膜状態とした上で、せん断作用により粒子を分散させる方法である<sup>9)</sup>。この方法により、高い攪拌エネルギーを均等に処理物に転移することができ、微粒化を行いながら粒子径コントロールが可能となる。そのため、均一な液滴径のエマルジョンが得られることから工業的にも利用されている<sup>10)</sup>。

本研究では、漆の新たなバリエーションを増やすことを目的とし、薄膜旋回分散法を用いて漆中における水系粒子の更なる高分散度化、及び処理の短時間化について検討を行った。具体的には、薄膜旋回分散での分散条件を変化させ、得られる漆塗膜の評価（光沢・透明度）を行った。加えて、クロメの工程を行い、得られる漆塗膜の評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 生漆

生漆は株式会社佐藤喜代松商店より購入した中国産生漆を用いた。用いた生漆は、揮発成分21.8%、ウルシ

オール68.8%，含窒素分1.9%，ゴム質7.5%であった。

## 2.2 薄膜巡回分散

生漆の薄膜巡回分散は、プライミクス株式会社のフィルミックス®40-L型を用いて行った。分散における周速は、5 m/s～25 m/s (5 m/s)，分散時間は、2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 180, 300, 900 sとした。分散は、生漆を4℃に保ちながら行い、薄膜巡回分散生漆を得た。分散後、ギャップ幅50 μmのアプリケーション器を用いてガラス板に塗布し、温度20℃、湿度80%の条件で乾燥させた。乾燥時間の測定は、塗料乾燥時間測定器（太佑機材株式会社）を用いた。乾燥時間は、測定器の針が塗膜の上部をなぞり始めた時間（指触乾燥時間）とした。

## 2.3 鏡面光沢度・ヘーズ測定

各条件で得られた漆塗膜の鏡面光沢度測定を行った。測定は、日本電色株式会社製 GlossMeterVG2000を用いた。JISK5600に準拠し、測定角度は60°とした。各漆塗膜のヘーズ測定は、スガ試験機株式会社製ヘーズメーターHZ-2Pを用いた。ヘーズ値は、

$$\text{ヘーズ} = \frac{\text{拡散透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

で求められ、塗膜の濁り度を示す。測定は、JISK7105に準拠して行った。

## 2.4 薄膜巡回分散生漆のクロメ

所定の条件（周速が5, 10, 15 m/sの場合、処理時間は300 or 900 s、周速が20 m/sの場合、処理時間は30または60 s）で生漆の薄膜巡回分散を行った後、約50℃で20分間スターラーを用いて加熱攪拌を行った（クロメ）。分散後、ガラス板に塗布し、温度20℃、湿度80%の条件で乾燥させた。その後、上述と同様に、乾燥時間、光沢及びヘーズの測定を行った。

# 3. 実験結果と考察

## 3.1 薄膜巡回分散生漆の乾燥時間測定

薄膜巡回分散により得られた漆の乾燥時間の測定を行った（図1）。処理していない生漆は、乾燥時間が2時間であった。周速が5 m/sの場合、分散を長時間行っても、生漆と乾燥時間は変わらなかった。一方、周速を10 m/s以上に増加すると、多少のばらつきが見られるものの、乾燥時間が遅くなった。また、分散時間を長くすると乾燥時間がわずかに遅くなる傾向が見られた。周速20 m/sでは、処理時間180 s以上で24 h以上の乾燥時

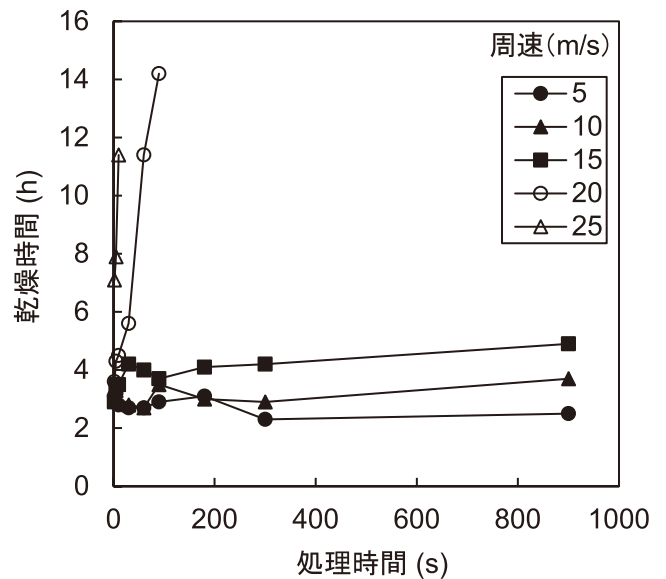


図1 周速 (5, 10, 15, 20 と 25 m/s) ・ 処理時間の違いによる乾燥時間の変化

間となり、25 m/sでは、20 sで乾燥しなくなった。この乾燥時間の遅延は、薄膜巡回分散により生じる局所的な摩擦熱及び剪断力によって、生漆に含まれるラッカーゼが失活するためと考えられる。

## 3.2 薄膜巡回分散生漆塗膜の鏡面光沢度、ヘーズ測定

分散における周速を変化させ、分散時間に対する精製生漆塗膜の鏡面光沢度の結果を図2に示す。分散前の生漆塗膜の光沢値は25.7であった。周速が5 m/s及び10 m/sにおいて、分散処理時間の増加と共に、塗膜の光沢度が増加した。処理時間が900 sの場合、5 m/sの条件では光沢度は約90であり、10 m/sの条件では100程度となった。15 m/sの条件下では、処理時間の増加により、光沢度はわずかに増加し、最終的に105の値でほぼ一定となった。これらの結果より、薄膜巡回分散における周速、分散時間の増加により、得られる精製生漆塗膜の光沢度が上昇することがわかった。一方、周速が20 m/s, 25 m/sの場合、10 sの処理時間においても光沢度は105となり、時間の増加による光沢度に変化は見られなかった。

得られた精製生漆塗膜のヘーズ測定結果を図3に示す。分散前の生漆塗膜のヘーズ値は47.5であった。図2の光沢度と同様に、周速が15 m/s以下の条件において、ヘーズ値は周速に依存した。周速の増加と共に、ヘーズ値の減少が見られ、最終的に、15 m/sで900 s処理した塗膜は、ヘーズ値が4.1となり最も低い値となった。こ

これは、精製生漆塗膜がより透明になっていることを示す。また、周速が20 m/s、25 m/sの場合、短時間の処理で、透明度の高い漆塗膜が得られることがわかった。以上の結果より、これまでの生漆では得られない光沢、透明度を達成できたといえる。

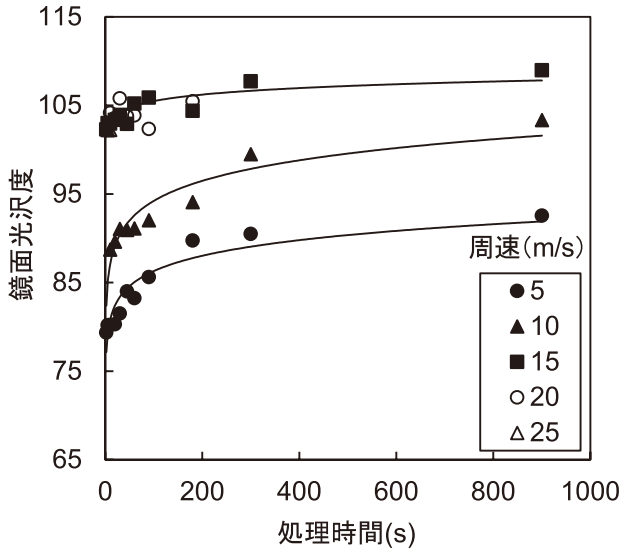


図2 周速 (5, 10, 15, 20 と 25 m/s) ・処理時間の違いによる鏡面光沢度の変化

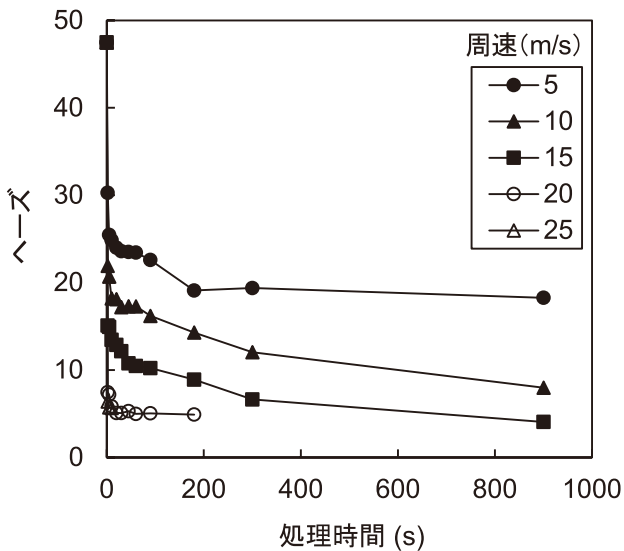


図3 周速 (5, 10, 15, 20 と 25 m/s) ・処理時間の違いによるヘーズの変化

### 3.3 薄膜旋回分散生漆のクロメ後の乾燥時間測定

所定の条件で薄膜旋回分散後の生漆を用い、加熱攪拌によりクロメの工程を行うことで薄膜旋回分散クロメ漆を得た。得られた薄膜旋回分散クロメ漆の乾燥時間測定の結果を図4に示す。周速が遅い場合、或いは処理

時間が短い場合では、クロメを行うことで乾燥時間は早くなった。一方、周速10 m/sで900 s処理した場合には、クロメ前と比較して乾燥時間は1.9倍遅くなり、周速20 m/sで30 s処理した場合には、クロメ前と比較して2.8倍遅くなった。また、周速15 m/sで900 s処理した漆と周速20 m/sで60 s処理した漆の場合、測定限界の24 h以上の乾燥時間となった。乾燥時間が早くなる原因として、加熱攪拌中に漆の反応が進行するためと考えられる。一方、乾燥時間の遅延に関しては、薄膜旋回分散によりダメージを受けたラッカーゼが、加熱攪拌によって更に失活することにより、引き起こされたと考えられる。

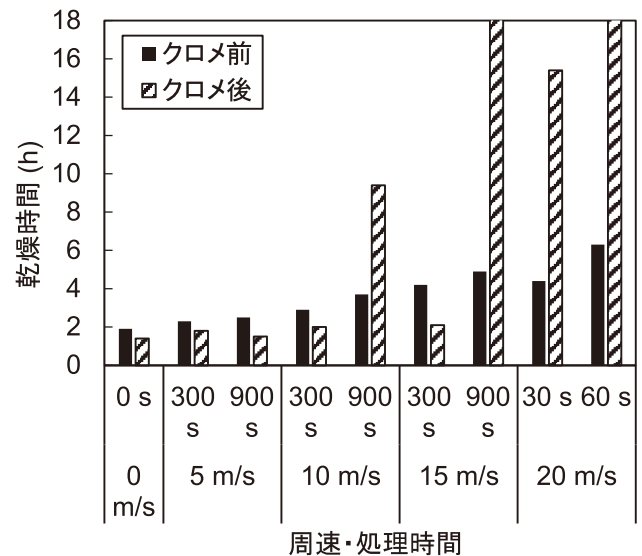


図4 薄膜旋回分散クロメ漆の乾燥時間測定

### 3.4 薄膜旋回分散クロメ漆の鏡面光沢度、ヘーズ測定

薄膜旋回分散クロメ漆の鏡面光沢度測定結果を図5に示す。クロメ前と比較し、クロメ後の塗膜は、光沢のわずかな増加が見られた。周速が10 m/s以上の場合、光沢値は100以上となり、得られる塗膜は十分に高い光沢を保持しているといえる。また、周速20 m/sで60 s処理したクロメ漆の光沢値は115となり、非常に高い値を示した。クロメ前後の光沢値の変化量が小さいことから、薄膜旋回分散法を用いることで十分に分散が行われていることが示唆された。また、クロメの工程を行うことで、水分量の減少及び水系粒子の分散効果により、更に高い光沢を有する漆塗膜を見出すことができた。

薄膜旋回分散クロメ漆のヘーズ測定結果を図6に示す。クロメ前と比較し、クロメ後の塗膜のヘーズ値は、

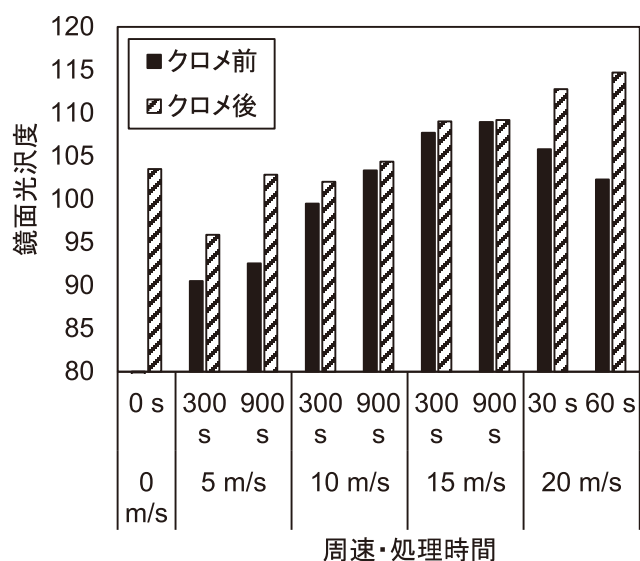


図5 薄膜旋回分散クロメ漆の鏡面光沢度測定

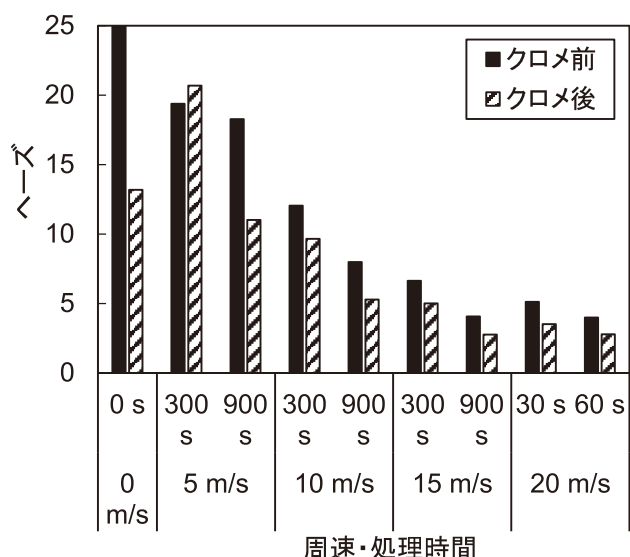


図6 薄膜旋回分散クロメ漆のヘーズ測定

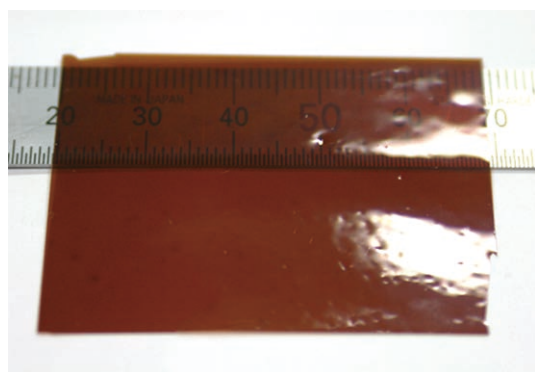


図7 周速15 m/sで300 s処理した薄膜旋回分散クロメ漆の塗膜写真

減少する傾向が見られた。特に、周速15 m/s以上の条件において、ヘーズ値は5.0以下となり、非常に透明度の高い漆塗膜となった。乾燥時間、光沢及びヘーズの結果より、乾燥時間が速く、かつ、塗膜の光沢・透明度を有する条件は、周速15 m/sで300 s処理した場合となった(図7)。この条件は、これまでの漆の精製という観点からすると、非常に短時間であるといえる。

#### 4. 結論

本研究においては、漆中における水系粒子の分散に着目し、薄膜旋回分散法を用いて、新規精製生漆を開発した。分散条件を検討することで、精製生漆と得られる漆塗膜物性との相関関係を明らかにした。水分量が生漆と同じであるにも関わらず、高光沢・高透明度を有する塗膜を得ることが出来た。また、薄膜旋回分散後の生漆を用い、クロメの工程を行うことで薄膜旋回分散クロメ漆について検討した。乾燥時間、光沢及びヘーズの測定結果から、周速15 m/sで300 s分散を行う条件が最も良いことがわかった。本手法により、短時間で、かつ、ロット間による品質のばらつきを生じない均質な精製生漆・クロメ漆を調整することができるため、新たな用途展開が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 寺田 晁, 小田 圭昭, 大藪 泰, 阿佐見 徹: “漆—その科学と実技”, p24, 理工出版社 (1999).
- 2) 熊野 裕 従: “漆: 古代から現在--未来, そしてアジアから世界へ”, p 81, 東大教材出版 (2007).
- 3) 七字 三郎, 佐伯 淑身: 色材協会誌 38, 70, (1965).
- 4) Sakihito Kitajima, *et al.* Bioscience, Biotechnology, Biochemistry, 81, 1165, (2017).
- 5) Makoto Ikenaga, Yoichi Tachibana, Sakihito Kitajima, Progress in Organic Coatings, 138, 105429, (2020).
- 6) 寺田 晁, 小田 圭昭, 大藪 泰, 阿佐見 徹: “漆—その科学と実技”, p 85, 理工出版社 (1999).
- 7) 大藪 泰, 阿佐見 徹, 山本 修, 田嶋 秀起: 色材協会誌65, 349, (1992).
- 8) 佐藤 貴彦: 塗装技術 49, 108, (2010).
- 9) 澁谷 治男: 粉体工学会誌 45, 569, (2008).
- 10) 金澤 賢次郎, 神谷 秀博: 化学工学論文集 43, 1, (2017).