

屋外用色漆塗り鋳金具の10年間の天然曝露結果を考える

研究フェロー 大藪 泰
(株)佐藤喜代松商店 佐藤 貴彦

要 旨

銅製試験片や鋳金具（銅製球体）に黒・青・赤・白・黄の5色の色漆を塗装し、10年間の天然曝露試験を行った。①生漆に蛋白質加水分解物を4%添加し3本ロールミルで精製した透漆に、②ウルシオールを混合し、③漆では使用されなかったことのない顔料を混練した色漆を使用した。曝露場所を①弱曝露：やや屋根に隠れ、日光の当たる時間が短く、雨も直接当たりにくい場所での曝露、②強曝露：昼間は南向き日光が当たり、かつ雨を防ぐものが無い場所での曝露の2ヶ所を設定し、10日毎の水拭きを行う場合と水拭きを行わない場合で試験を行った。その結果、弱曝露と強曝露の環境に違いによる劣化の様子の違いや10日毎の水拭きを行うことで、表層からサブミクロン程度の膜厚を取り除き、色漆特有の劣化であるチョーキングや顔料の垂れ・流れを防ぐことができること等が分かった。漆膜の10年間に亘る天然曝露試験結果はこれまでに報告はなく、以上の結果を詳細に検討した本データは、大変貴重なデータとなる。このデータを漆の利用拡大に繋げていきたい。

1. はじめに

我々は低温低湿でも乾燥し耐候性が良好な漆を開発した^{1,2)}。この漆の技術移転を行い、漆器や仏壇以外への利用拡大を検討・実践している³⁾。そのような中、A社からの依頼により、屋外用鋳金具（銅製球体）に黒・青・赤・白・黄の5色を漆塗装し、実際のA社に飾り付け設置した。この銅製球体は20年間の屋外曝露に耐える耐久性を要求されており、様々な実験を経て実現した。まず、銅製球体の塗装設計とメンテナンスのために、平成13年から試験片を用いて2回の天然曝露試験と促進耐候性試験を行った。その結果を踏まえ、平成19年4月から第3回天然曝露試験として試験片を用いて、平成21年6月から第4回天然曝露試験として実際の銅製球体に色漆塗装を施し、実際の設置場所付近において天然曝露を行っている。この天然曝露試験は10年以上が経過しており、色漆塗膜の天然曝露試験において大変貴重なデータとなる。これらの10年間の天然曝露結果を整理し、色漆の耐候性とメンテナンスを考える。

2. 基本的な考え方

漆膜は屋外に曝されると、最表層の膜が徐々に分解し光沢を失い、膜厚を減少させて劣化していく。漆膜の光沢は水系成分の分散と粒径に左右される。水系成分の分散が良好で粒径が小さい漆は、硬化膜の表面の凹凸も小さくなり、結果的に光沢が高い。さらに、表層が紫外線で劣化し雨で洗い流されたとき、露出した新たな面にお

いても、漆中の水系成分の分散が良好で粒径が小さいため新たな表面の凹凸も小さく、結果的に光沢保持率が良好となる。また、水溶性多糖類の粒径の大きさや割合は、膜の消失速度に大きな影響を及ぼす。つまり水溶性多糖類の粒径が小さく、さらにその量が少なければ、膜の消失速度は減少させることができる⁴⁾。

そこで、実際の銅製球体の色漆塗装については、水溶性多糖類の粒径が従来からの漆より1/5~1/10程度小さい3本ロールミル精製漆¹⁾を使用することを前提とした。また、水溶性多糖類の割合を減少させるため、生漆より分離したウルシオールを3本ロールミル精製漆に混合し、水溶性多糖類の割合を大きく低下させた。通常、ウルシオールを混合すれば、ウルシオール単位当たりの乾燥に寄与する酵素活性値が下がり乾燥が遅れる。そこで蛋白質加水分解物を4%添加した3本ロールミル精製漆（4TR漆）²⁾を使用した。この漆は低温低湿でも乾燥し、通常の漆の乾燥条件（常温多湿、例えば20℃70%RH）では乾燥速度が非常に速い。従ってウルシオールを混合し、ウルシオール単位当たりの酵素活性値が低下しても、もとの乾燥性が非常に良好であるため、通常の漆の乾燥条件では問題なく乾燥し、ウルシオールの混合による効果が発現し、劣化における膜厚減少を抑制することができる。

一方色漆においては、漆膜の劣化である表層から膜が消失する現象が発生する限り、顔料が露出し、それが過度になればチョーキングや顔料の垂れ・流れを発生す

る。幸い実際の設置場所は10日毎程度に清掃があり、そこでこのとき漆塗銅製球体を水拭きし、極表層の劣化層を除去することとした。

試験片の作成において、各色ともまず透漆100/顔料100（重量比）の割合で混練し色漆を調製した。ウルシオールとの混合について、白については色漆70/ウルシオール30（ビヒクルとしての4TR/ウルシオールは100/86）、他の色については色漆50/ウルシオール50（ビヒクルとしての4TR/ウルシオールは100/200）の割合で調製した。つまり、白漆の水溶性多糖類はもとの4TR漆の54%、同じく他の色漆では33%となっている。

また、黒漆においては2層黒漆を塗装し、その後ウルシオールを混合した透漆を塗重ね、いわゆる黒溜とし耐候性を向上させた。さらに、銅製球体への漆膜の付着を向上させるため、すべての第1層は3本ロールミル漆にベンカラを混練し、150℃/1時間の焼付けを施した。

3. 曝露試験の経緯

まず、第1回目として、市販の赤呂漆と漆用顔料を使用して色漆を作成し、銅製試験片に塗装し天然曝露試験を行った。これは、現有する通常の色漆の天然曝露試験と考えることが出来る。この結果を踏まえ、第2回として、銅製球体にふさわしいと考えられる漆用顔料を含めた塗料用顔料やプラスチック用顔料を用いて、3本ロールミル精製漆と混練した5色（黒、赤、青、黄、白）の色漆で試験片を作製し、天然曝露試験と促進耐候性試験を行った。その結果、第1回の市販の赤呂漆や漆用顔料を用いた試験片に対して、第2回の試験片は耐候性の改善ができた。これらの結果を踏まえ、第3回天然曝露試験を平成19年4月から行った。試験片の曝露場所を①弱曝露：やや屋根に隠れ、日光の当たる時間が短く、雨も直接当たりにくい場所での曝露、②強曝露：昼間は南向き日光が当たり、かつ雨を防ぐものが無い場所での曝露の2ヶ所を設定し、一定間隔の水拭きを行う場合（フキ）と水拭きを行わない場合（ママ）で試験を行った。水拭きを一定間隔で行い劣化した極めて表層の漆塗膜を除去することで、色漆のチョーキングを防ぐことが可能と考えられた。さらにこれらの結果を踏まえ、実際の銅製球体で行う最終の第4回目天然曝露試験は、平成21年6月より行った。

4. 試験片による第3回天然曝露試験

まず、代表的な例として弱曝試験片の黒溜と赤の膜厚

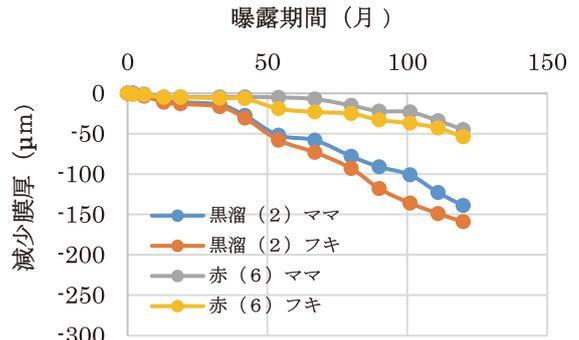


図1 弱曝試験片における膜厚の減少

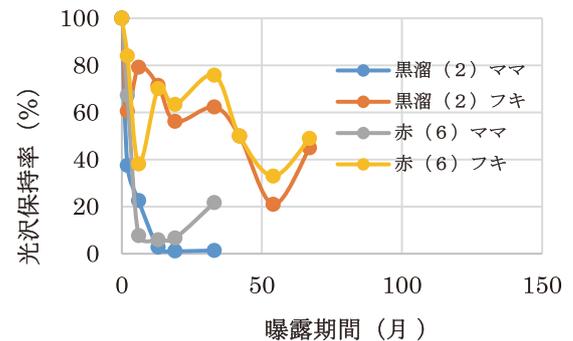


図2 弱曝試験片における光沢保持率

の変化120か月を図1に、光沢保持率の変化を図2に示す。黒溜と赤いずれにおいても、約10日毎にフキを行っている方が膜厚の減少は大きく、120か月で黒溜フキは159μm、赤フキは54μmの減少となっている。単純に計算すれば、10日毎の水拭きで、黒溜では0.44μm、赤では0.15μmの膜を除去していることになる。この膜厚の減少から逆算すれば、計算上20年間では、黒溜フキでは317μm、赤フキでは108μmの膜が消失することになる。また、黒溜フキは159μmの膜厚が減少しても、これは透漆の膜厚減少であるので、塗り重ねによる色の違いが分かり難い。赤フキについては54μmの減少で、塗り重ねにおける上層から2層目が出現し、色むら（刷毛目）が若干認められる。光沢の変化について、黒溜ママ及び赤ママにおいては、表層の凹凸やチョーキングが発生し光沢測定は33ヶ月で終了した。一方、黒溜フキ及び赤フキにおいては光沢の低下が認められたので67か月の測定で終了しているが、表層は平滑でチョーキング等の発生は認められない。このように極表層を水拭きで除去することにより漆膜表層の安定化を図ることが出来ている。他の色漆においても同様で、水拭きの効果が明確となった。

次に、強曝試験片の膜厚の変化を図3に、光沢保持率

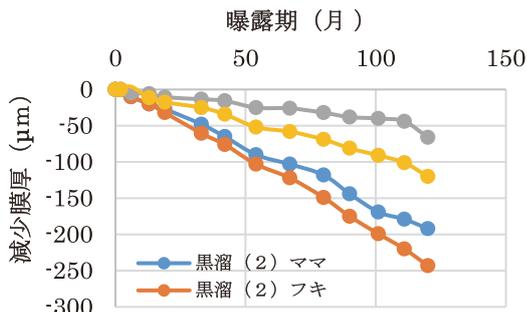


図3 強曝試験片における膜厚の減少

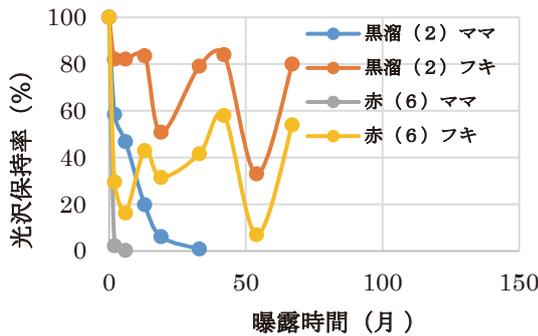


図4 強曝試験片における光沢保持率

の変化を図4に示す。膜厚の減少において、先の弱曝試験片と同じ傾向であるが、その減少は当然のことながら強曝試験片の方が大きい。120か月に黒溜フキは243μm、赤フキは120μmの減少となっている。単純に計算すれば、約10日毎の水拭きで、黒溜では約0.66μm、赤では約0.33μmの膜を除去していることになる。この膜厚の減少から逆算すれば、計算上20年間では、黒溜フキでは約475μm、赤フキでは約238μmの膜が消失することになる。実際の銑金具の曝露環境は、茅葺屋根に覆われており、すべての時間帯において光や雨に曝される等、それほど厳しいものではない。そこで膜厚の減少は、実際の環境に近い弱曝に近似するものと考えられるが、安全を考えて400μm以上の膜厚となるように塗り重ねれば、20年間の天然曝露においても漆膜が消滅し素地の銅が露出することはないと考えた。光沢について、黒溜ママ及び赤ママにおいては、表層の凹凸やチョーキングが発生し光沢測定はそれぞれ、33か月と6か月で終了した。黒溜フキ及び赤フキにおいては光沢の低下が認められたので67か月の測定で終了しているが、表層は平滑でチョーキング等の発生は認められない。このように極表層を水拭きで除去することにより漆膜表層の安定化を図ることが出来ている。他の色漆においても同様で、水拭きの効果が明確となった。ただ、水拭きの加減により劣



弱曝(左/フキ, 右/ママ) 強曝(左/フキ, 右/ママ)
図5 黒溜試験片の120か月

化した上層膜をどの程度除去するかにより光沢は変化するので、弱曝の図2においても強曝の図4においても、その光沢保持率の変化は傾向性が認められず一定しない。

曝露試験片の様子の一例として、120か月が経過した黒溜試験片を図5に示す。いずれもママは光沢がなくなり表層がざらざらと凹凸があり、一方フキにおいては、光沢は低下しているが表層は平滑である。

5. 銅製球体による第4回天然曝露試験

1～3回の曝露試験を踏まえて、最終処方として4TR漆にウルシオールを混合しこれをビヒクルとし、色漆には使用されたことのない顔料を使用した。これらの顔料は耐候性や鮮明性等の優れた工業用塗料やプラスチック用である。また、酸化チタンの一部代替としてジルコニアを用いた。白色顔料として通常使用する酸化チタンは漆の劣化と相まって著しくチョーキングを発生する。従って酸化チタンの一部をジルコニアに置き換えることにより、チョーキング現象を軽減させることとした。漆の白色顔料としては、屈折率が高く隠ぺい力が大きいこと、さらに顔料を構成する金属がウルシオールと反応しないことが重要であり、この点からジルコニアを選択した。今回使用したジルコニアの屈折率は2.2であり、通常の酸化チタンの2.7よりは低い、他の白色顔料、例えば硫酸バリウムや炭酸カルシウムは約1.6程度であり、これより高い。一方、鉛白や亜鉛華はそれぞれ鉛や亜鉛がウルシオールと反応し灰色から黒色となるため使用できない。使用した顔料を表1に示す。また、第3回天然曝露試験片の経過を踏まえて、水拭きを行うことを前提

表1 各色漆の使用顔料(黒は顔料未使用)

黒	白	黄	赤	青
黒漆(2回)	酸化チタン	モノアゾ系黄色顔料	ジケトピロロピロール	フタロシアニン銅
ウルシオール/4TR漆上塗り	ジルコニア	酸化ビスマスと酸化バナジウムの複合顔料	弁柄	ジルコニア

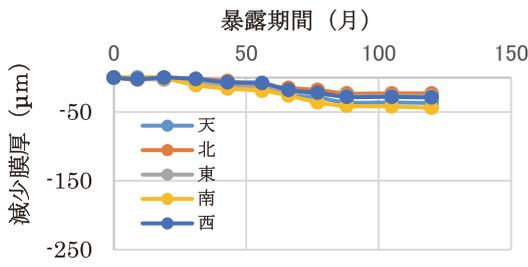


図6 弱曝黒溜における膜厚の減少

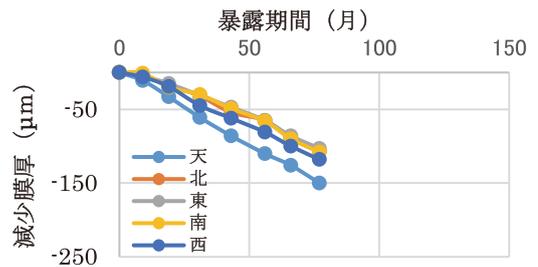


図11 強曝黒溜めにおける膜厚の減少

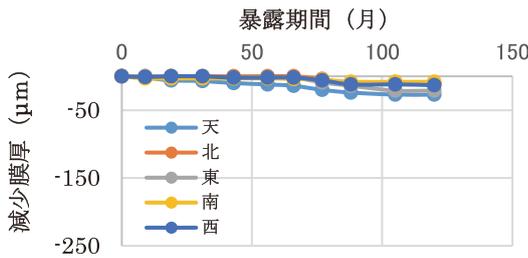


図7 弱曝赤における膜厚の減少

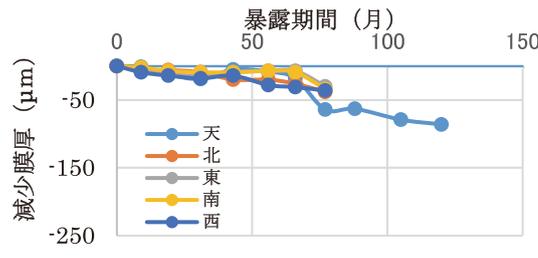


図12 強曝赤における膜厚の減少

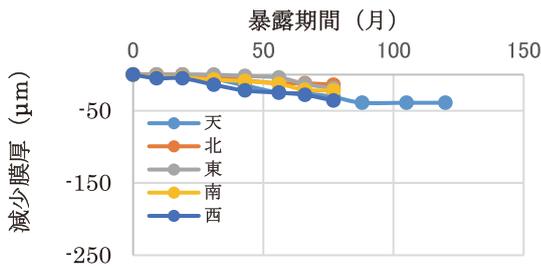


図8 弱曝青における膜厚の減少

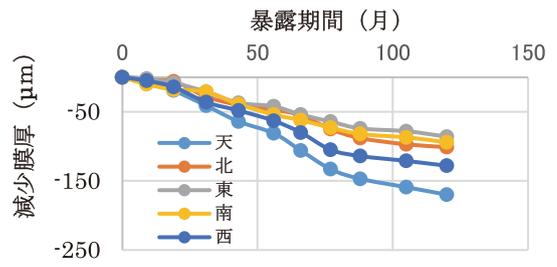


図13 強曝青における膜厚の減少

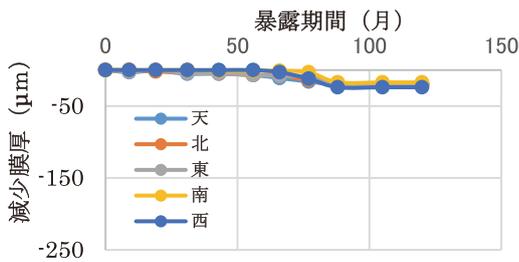


図9 弱曝黄における膜厚の減少

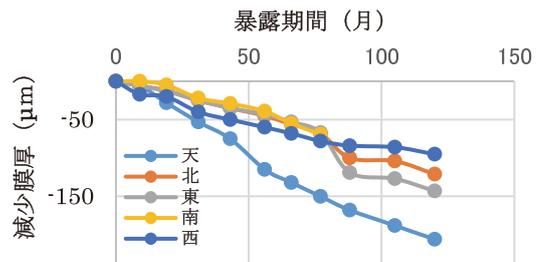


図14 強曝黄における膜厚の減少

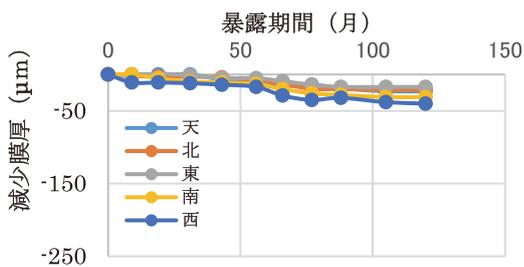


図10 弱曝白における膜厚の減少

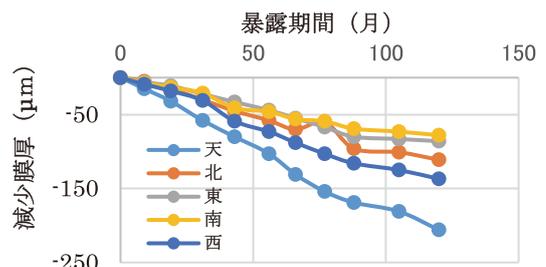


図15 強曝白における膜厚の減少

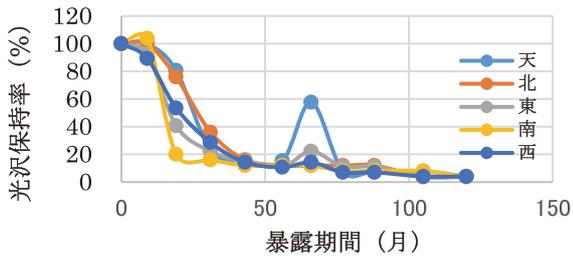


図16 弱曝黒溜における光沢保持率

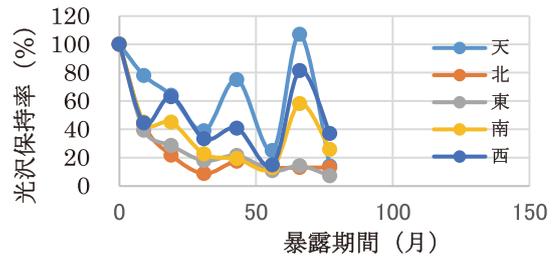


図21 強曝黒溜における光沢保持率

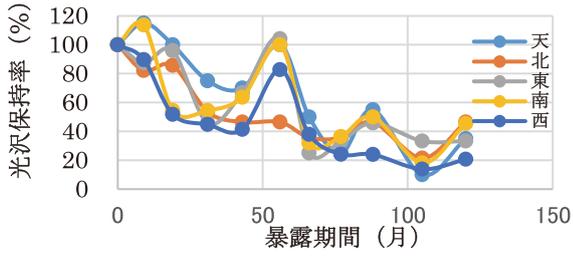


図17 弱曝における光沢保持率

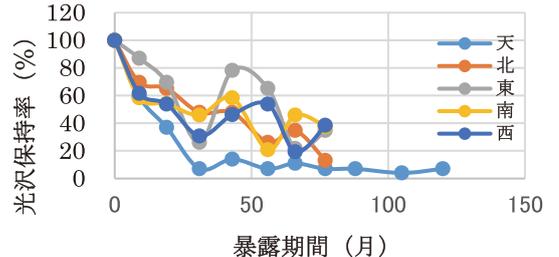


図22 強曝赤における光沢保持率

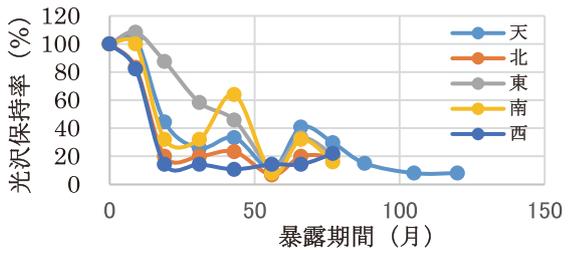


図18 弱曝青における光沢保持率

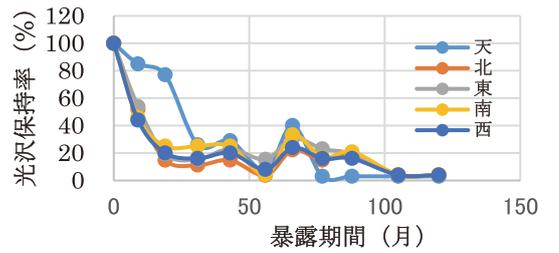


図23 強曝青における光沢保持率

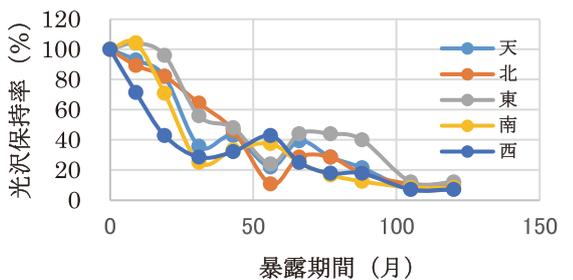


図19 弱曝黄における光沢保持率

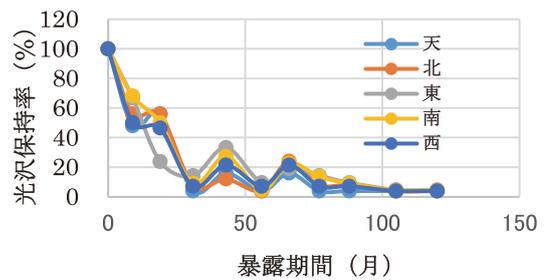


図24 強曝黄における光沢保持率

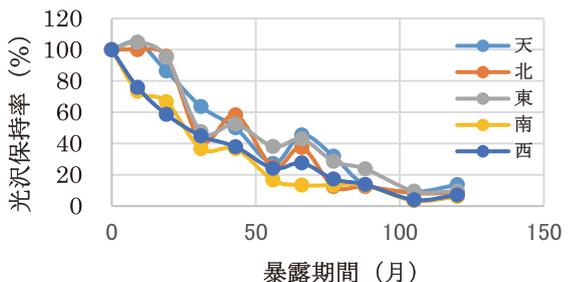


図20 弱曝白における光沢保持率

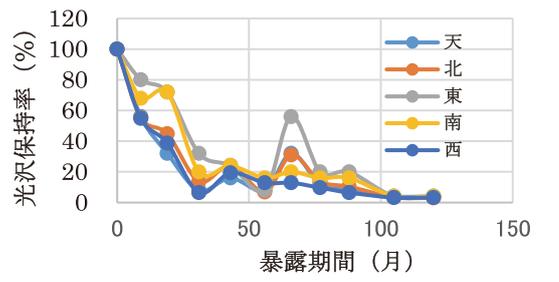


図25 強曝白における光沢保持率



図26 弱曝露の様子

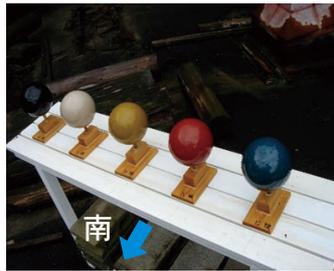


図27 強曝露の様子



図28 黒溜と赤の120か月後
(左：弱曝，右：強曝)

とした。膜厚及び光沢測定ともに東西南北及び天（銅製球体の最上部）の5点の方位を測定している。

膜厚の変化を図6～図15に、光沢保持率の変化を図16～図25に示す。なお、強曝黒溜銅製球体において、77か月で最下層の焼付け塗膜（ベンガラ混練の赤色）が出現したためそれ以降の測定は中止した。また、弱曝青銅製球体と強曝赤銅製球体において、77か月以降の東西南北のデータが得られていないが、これは測定後再設置するとき設置方位を誤り、77か月以降は結果的に天のみのデータとなったためである。弱曝の様子を図26に、強曝の様子を図27に示す。

膜厚の減少においては、当然のことながら強曝＞弱曝となった。またその方位性においては、弱曝では大きな差はないが、強曝では天が大きく減少している。黒漆の上に透漆を塗っている黒溜が最も膜厚減少が大きいと思われるが、77か月での強曝における天の膜厚減少は150 μm であった。これは20年では468 μm となり、実際に設置した黒溜銅製球体の天の膜厚は763 μm であり、焼付け塗膜の出現は考えられない。また120か月経過の他の銅製球体においては、強曝黄と強曝白の天が206 μm と最も大きくなったが、20年では412 μm となり、いずれも実際に設置した銅製球体の膜厚より小さく、さらに実際の銅製球体曝露環境は本実験による弱曝に近い環境と考えられるので、問題はない。

光沢保持率においては、いずれの銅製球体とも曝露開始から一定期間単純に低下している。その低下は当然のことながら強曝＞弱曝となった。第3回の天然曝露試験片と同じように水拭きの効果が認められ、明確なチョーキング等はないが、水拭きの加減により劣化した上層膜

をどの程度除去するかにより光沢は変化するので、図16～25において、50か月前後以降からは、その光沢保持率の変化は傾向性が認められず増減が大きく一定しない。

以上の結果から、きっちりと10日間おきに水拭きをすれば、極表層（サブミクロン程度）の漆膜が除去され常にチョーキングのない新たな表面が出現する。水拭きされる膜はサブミクロン程度であるので、劣化色漆膜層が大きく色流れや色移りすることはない。またその光沢は水拭きの加減に左右されることとなる。

曝露銅製球体の様子の一例として、120か月が経過した黒溜と赤の様子を図28に示す。黒溜銅製球体においては、強曝では溜塗りの透漆や黒漆が消失し、一部焼付け塗膜のベンガラ塗りが出現している。それ以外の部位では、いずれも光沢は低下しているものの表面の目立った凹凸等の欠陥は認められない。赤銅製球体においては、弱曝と強曝の膜の状態の差は明確であるが、いずれにおいても膜のチョーキング、さらには色流れや色移り等は認められない。

さらに、ウルシオールを添加することで漆膜中の水溶性多糖類の割合を低下させ、その結果、膜厚減少を抑え、初期の光沢保持率を改善している⁵⁾。

6. おわりに

平成13年3月にA社から銅製球体の色漆塗りについての相談を受け、数度の打ち合わせの後5月に現地調査を行った。それから19年、2度の天然曝露試験や促進耐候性試験を経て、平成21年6月からの実際の銅製球体による天然曝露試験を開始し今に至る。これらの結果を観察しながら、20年間の屋外曝露に耐えうる色漆膜の最終の処方や工程を決定し、実際にA社に飾り付け設置した。使用した漆及びその塗装工程の特徴は、①生漆に蛋白質加水分解物を4%添加し3本ロールミルで精製した透漆に、②ウルシオールを混合し、③漆では使用されなかったことのない顔料を混練した色漆を、④400 μm 以上の膜厚に

なるよう塗り重ねを行った。

一方では色漆膜の耐候性、つまり劣化に伴い極表層の膜が消失し、その結果顔料の露出が発生する問題を解決しなければならない。①発色は大きく低下するが、色漆の上に透漆を塗り溜塗とすること、②一定時間毎に水拭きを行いサブミクロンオーダーの膜を除去すること、等考えられる。今回は発色性の問題から黒以外は溜塗りにせず、メンテナンス対応とのもとで水拭きによる方法を選択した。

本報告の10年間の漆膜の天然曝露において、黒溜は黒漆の上に塗り重ねた透漆、つまり透漆自身の耐候性試験結果と考えることが出来る。一方、各種色漆は顔料が混練されたときの耐候性試験結果である。さらに、弱曝と強曝露の2通りの結果があり、環境による劣化の様子の違いも把握できる。漆膜の10年間に亘る天然曝露試験結果はこれまでに報告はなく、大変貴重なデータである。このデータを漆の利用拡大に繋げていきたい。

参考文献

- 1) 大藪泰, 阿佐見徹, 山本修, 田嶋秀起: 色材, 65,349 (1992)
- 2) 大藪泰, 安藤信幸, 阿佐見徹, 山本修: 色材協会誌, 76, 132 (2003)
- 3) 大藪泰: 表面技術, 70, 237 (2019)
- 4) 大藪泰, 阿佐見徹, 小川俊夫: マテリアルライフ, 10,43 (1998)
- 5) 大藪泰, 山本昌之, 黒飛巨, 佐藤貴彦: 京都市産業技術研究所研究報告, 2, 123 (2012)