

温度に対するウルシオールの粘度変化について

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。漆を乾燥させる方法として、常温・高湿度条件下にて酵素反応を用いた硬化が一般的である。一方、漆の精製や焼付塗装などにおいて、漆に熱処理を行う場合がある。漆の持つ化学構造から、熱による反応が進行することが考えられ、熱の影響について検討することは適切な状態で漆を扱うためには重要である。そこで、漆の主成分であるウルシオールに様々な温度を加え、その粘度の経時変化について検討を行った。また、NMR測定により、その構造の変化について検討を行った。その結果、100℃以上の条件では、重合反応の進行による粘度の上昇が見られた。また、NMR測定の結果より、側鎖の二重結合が関与する反応及びベンゼン環が関与する反応が進行していることがわかった。

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、ウルシオール（長鎖不飽和アルキルが置換したカテコール誘導体）が主成分となる¹⁾。一般的に、漆の硬化反応は、反応初期に酸化酵素（ラッカーゼ）によるウルシオールの酸化重合が起こり、続いて側鎖不飽和部の酸化により反応が進行すると考えられている²⁾。この反応は、室温付近という穏和な条件で進行する。

一方、旧来より、熱処理による漆の反応を利用した漆塗装が行われてきた。この反応では、酵素反応ではなく、一般的な熱重合となる。ウルシオールには反応点が数多く存在するため、生成物の構造は複雑で同定はされていないが、不飽和側鎖アルキル同士のカップリング反応やディールス・アルダー反応、或いは不飽和側鎖アルキルとカテコール部の反応が提唱されている（図1）²⁾。いずれにしても、ウルシオールが高分子化・架橋することにより強固な漆塗膜が得られ、この手法を「焼付け」と呼ぶ。通常、焼付けは120℃～180℃の温度範囲で行う。

高温になれば短時間の処理で十分な強度の漆塗膜が得られ、例えば、180℃であれば約30分程度の熱処理とる。

漆に熱を加える目的として、焼付け以外に、漆を精製する工程において、漆中の水分を除去する場合がある。この場合では、焼付けのような高温ではなく、50℃付近の熱をかけながら、数時間攪拌する。この工程の初期では、水分の蒸発により漆の粘度低下が見られ、その後、漆の反応の進行により、粘度の増加が報告されている³⁾。つまり、漆は熱に対して反応が進行する材料であり、その挙動について理解することは非常に重要であると言えよう。

本研究では、漆の主成分であるウルシオールに着目し、温度に対するウルシオールの粘度について検討を行った。

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22.3%、ウルシオール68.5%、含窒素分2.3%、ゴム質6.9%であった。この生漆に対し十分量のアセトンを加え、攪拌した後、濾過することによってアセトン可溶部を得た。その後、アセトンを蒸発させることによって、ウルシオールを得た。

2.2 粘度測定

オイルバス中にてウルシオールを所定の温度で加熱しその粘度の経時変化を測定した。加熱温度は、実測値で①53℃、②100℃及び③160℃とした。粘度測定は、E型粘度計（東京計器株式会社製）を用いた。①及び②の

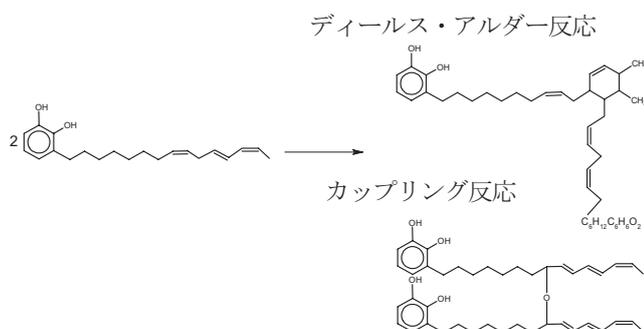


図1. ウルシオールの熱重合反応の一例

条件で加熱したサンプルは、20℃での粘度測定を行い、③の条件では、40℃での粘度測定を行った。

2.3 NMR測定

卓上型核磁気共鳴装置 (NMR, ジャスコインタナショナル株式会社製) を用いて所定の粘度において測定を行った。NMRの測定は、サンプル10 mgをテトラメチルシラン含有の重クロロホルム溶液700 μlに溶解させ、積算回数16回で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 粘度測定

加熱することにより得られたウルシオール粘度の経時変化を測定した結果を図2に示す。図2(a)より温度処理していない生漆の粘度は約1,000 mPa・sであった。53℃で加熱した場合、粘度の増加が見られ、加熱開始から10時間後には、約2,000 mPa・sとなり、2倍程度となった。その後、緩やかな粘度の上昇が見られ、26時間後には約2,250 mPa・sとなった。一方、100℃で加熱した場合、加熱開始6時間までは直線的な粘度の増

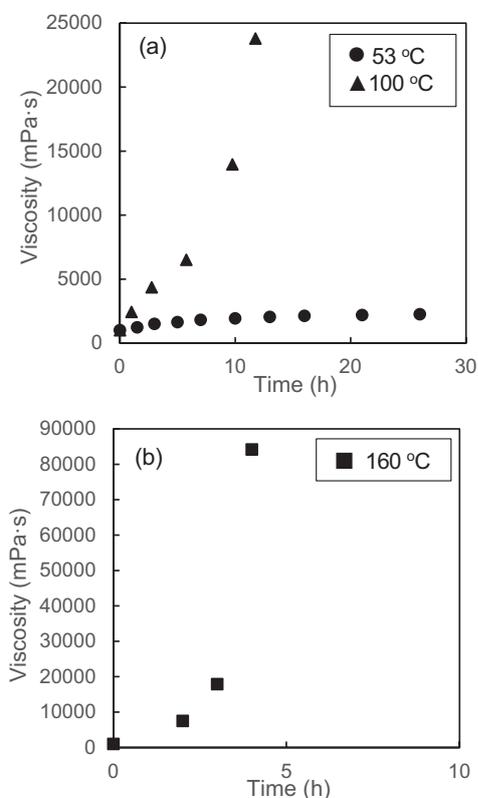


図2. ウルシオールの温度による粘度の経時変化
(a) 53℃と100℃で加熱し、20℃で粘度測定。
(b) 160℃で加熱し、40℃で粘度測定。

加が見られ、6時間後には約6,500 mPa・sとなった。その後、加速度的に粘度の増加が見られ、12時間後には約24,000 mPa・sとなり、高粘度状態となった。

本結果より、通常行われているクロメ操作 (50℃付近) では、粘度の増加が見られることから、熱により一部重合反応が進行するものの、急激な重合反応は起こっていないことがわかった。従って、クロメ操作による漆に対する影響は少ないといえる。

次に、図2(b)より160℃で加熱した場合、急激な粘度上昇が見られ、加熱開始から3時間後には、約18,000 mPa・sとなり、4時間後には、約84,000 mPa・sとなった。これ以降はE型粘度計では測定ができなかった。なお、粘度測定は、20℃で粘度測定を行うと高粘度により測定範囲を超えたため、40℃で行った。

3.2 NMR測定

図2(a)の100℃で加熱を行った条件で得られたウルシオールのNMR測定を行った。加熱開始後3, 6, 10時間でウルシオールを抜き出した。それぞれ粘度は、(a) 4,300 mPa・s, (b) 6,500 mPa・s, (c) 14,000 mPa・sであった。

得られた結果を図3に示す。二重結合の横の側鎖末端メチル (1.7 ppm) 及び側鎖メチレン (2.0 ppm) のピークがわずかにではあるがブロードになっていた。これは、側鎖の反応による高分子量化に起因すると考えられる。つまり、末端のメチレン基が関与するディールス・アルダー反応の進行を示唆するものである。また、ベンゼン環横のアルキル (2.5 ppm) のピークも同様にブロード化しているため、ベンゼン環のカップリング反応も同時に進行していると考えられる。

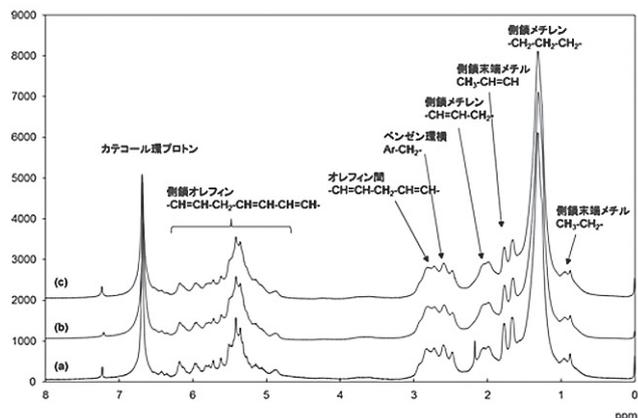


図3. ウルシオールの各粘度における¹H-NMRスペクトル
(a) 4,300 mPa・s, (b) 6,500 mPa・s, (c) 14,000 mPa・s

4. 結論

本研究では、漆の主成分であるウルシオールに温度に対する粘度変化について検討を行った。これまで漆の精製で行われてきた温度（50℃付近）では、時間の経過とともに粘度の上昇が見られたものの、漆の性質には影響がほとんどない程度であった。一方、温度を100℃及び160℃にすると、高分子反応が進み粘度の上昇が見られ、特に、160℃では、急激に重合反応が進行していた。NMR測定の結果より、側鎖の二重結合が関与する反応及びベンゼン環が関与する反応が進行していることがわかった。本結果より、漆に対する温度の影響を理解することができたため、今後、漆の精製において粘度上昇させることなく漆中の水分の減少を可能にし、焼付塗装において、塗布物の形状に応じた条件の最適化へ繋げることができる。

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”, p 24, 理工出版社 (1999)
- 2) 熊野 谿 従: “漆—古代から現在—未来, そしてアジアから世界へ”, p 122, 東大教材出版 (2007)
- 3) 江頭 俊郎, 坂本 誠, 市川 太刀雄: 石川県工業試験場研究報告, 38, 29 (1990)