

漆碗の変色

企画情報室 大藪 泰

要 旨

漆膜は温熱水に直接接触することにより、しばしば変色が発生する。今回、朱溜塗木製碗の汁を注いだ碗内部分が、数回の使用で変色しクレームとなった。これまでの我々の研究で、漆膜の変色は、その表層に存在する水系成分が温熱水に接触することで溶出し発生すること、この発生は漆の乾燥条件や水系成分の粒径、さらには乾燥後の経過時間や紫外線による劣化状態に左右されることを明らかにしている。従って、これらの発生原因と考えられる項目の具体的な除去方法を指導し、その後の漆膜の変色を防ぐことができた。さらに、これらの研究の成果を基に作製した自動食器洗浄機対応漆器の10年間の使用結果についても報告する。

1. はじめに

碗、盆、座卓などに塗った漆膜において、温熱水に直接接触することにより変色することがしばしばある。特に黒漆や透漆（溜塗）に塗られた碗においては、注がれた汁等により、その部分だけが明確に変色として現れる。黒漆の場合は、黒色から茶色～黄土色に変化する。透漆の場合は、透明性が低下し、その透過色は赤茶～茶黄へ変化する。これらの変化は長年使用し発生する場合もあるが、時として使用してすぐに変色が起こる場合もある。

ここでは、木製碗に塗った漆膜が使用後直ちに変色を起こし、クレームとなった例を示し、その解決策を指導してその後のクレームを防止した。この実例を基に、漆膜の変色について考える。

2. 今回の漆碗とその変色について

今回の碗は、木製素地に下地を施すことなく、市販の黒素黒目漆を3回塗り、その後朱漆を1回塗り、最後に透素黒目漆を塗った5回塗りの朱溜塗の汁碗である。上塗りの透素黒目漆は、日本産漆を手黒目精製した透素黒目漆に市販の黒透素黒目漆をわずかに添加し、透け具合を調整し、朱の発色を抑えた朱溜塗としている。

しかしながら、納品後使用して数回で、汁が注がれた碗内の部分のみの上塗り漆膜が、透明感のない茶黄色に変色し、下層の朱漆を隠蔽し朱溜塗の美しさが失われた。今回下地を施してないため下地の影響がないこと、さらに、変色した上塗り層を研磨して朱塗り層を観察すると、変色等の異常がないことから、変色は

上塗り漆膜のみの変化で論じることが出来るため、漆膜の変色のモデルとして考えることが出来る。残念ながら、上塗りに使用した漆の残りはなく、漆そのものの性状を確認することはできない中での相談である。

従って、これまでの我々の研究成果から、今回のクレームの原因を仮想した。そしてその原因を除去することでクレームの再発を防止したので報告する。

3. 漆膜の変色

3-1 変色のメカニズム¹⁾

漆は油中水滴のエマルジョンであり、脂質成分であるウルシオール中に水溶性多糖類等が溶解した水系成分が分散している。従って乾燥膜においてもバルクとしてのウルシオール相に、球状の水溶性多糖類が分散した島/海構造を形成している。また水溶性多糖類の一部は膜表層に露出している。

変色の原因は、この表層に露出した水溶性多糖類に起因する。表層に温熱水が接触すると、表層に存在する水溶性多糖類が温熱水により溶出し、溶出痕として膜表面に凹凸が発生し、ここに可視光が散乱して、そ

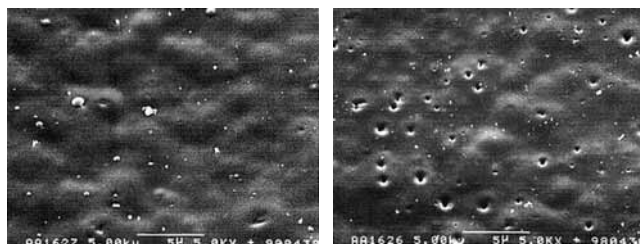


写真1 透素黒目漆膜表面 写真2 水系成分が溶出した透素黒目漆膜表面

の結果変色して見える。写真1は透素黒目漆膜の表面の電子顕微鏡（電顕）写真である。丸い粒は表層に露出した水溶性多糖類であり、これを熱水に漬けると、水溶性多糖類が温熱水に溶け、写真2のように表層に凹凸発生する。この凹凸の穴が光を散乱し、元の漆の色と合わさって、クレームのような色に変色する。この変色傾向は特に黒や黒を添加した溜めに良く見られる。これは変色が目立ち易い色であるためと考えられる。

3-2 変色が起こりやすい条件

変色が起こりやすい条件を考える。

まず、漆の乾燥条件により変色の発生しやすさが変わる。漆風呂の湿しを必要以上に強くし乾燥させた漆膜は、変色が起こりやすい²⁾。湿しを強くし乾燥を速くした場合は、表層に水溶性多糖類が数多く存在し露出する。そのため温熱水に漬けると、多くの水溶性多糖類が溶け出し、多くの凹凸が発生する。写真3に湿度を高くして乾燥させた漆膜（透素黒目漆10℃85%RH, 乾燥時間6時間）、写真4に湿度を適性にして乾燥させた漆膜（透素黒目漆30℃65% RH, 乾燥時間5時間）の電顕写真を示す。高湿度で乾燥させた漆膜は表層の水溶性多糖類の露出が明確に認められ、耐温熱水が悪いことが良くわかる。

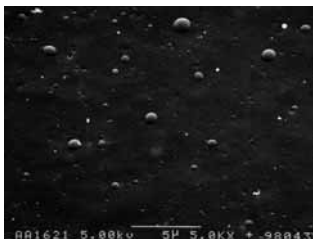


写真3 高湿度で乾燥した透素黒目漆膜表面

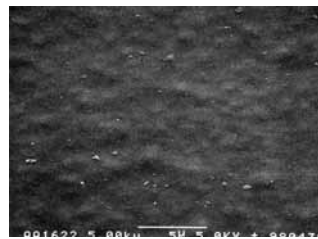


写真4 適正湿度で乾燥した透素黒目漆膜表面

次に、艶の低い消系の漆膜は艶の高い艶系のそれよりも発生しやすい。これは漆膜中の水溶性多糖類の粒径が大きいためである。例えば3本ロールミルで精製した透素黒目漆膜の耐温熱水試験後の電顕写真を写真5に示す。写真2に示した水溶性多糖類の溶出痕は直径約1 μmであるのに対して、写真5のそれはサブμmのオーダーであり、水溶性多糖類が溶出し溶出痕が残ったとしても、その直径が可視光と同程度かそれ以下

下であるため、目視では変色が認められにくい²⁾。

また、漆膜の硬化過程において、ウルシオール側鎖はゆっくりと架橋反応を行い、これに伴ってガラス転移温度の上昇や吸水率の低下が認められる³⁾。従って、乾燥して時間があまり経過して

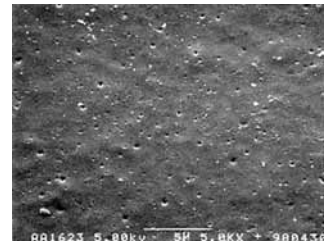


写真5 3本ロールミル精製透素黒目漆膜の耐温熱水試験後の表面

いない漆膜や乾燥が甘い漆膜（もちろん見かけ上は十分に乾燥しているが、シマリが悪い膜）は温熱水に漬けると変色が発生しやすい。これは膜を形成するウルシオールの架橋密度が十分でなく、温熱水を吸水し水溶性多糖類も溶けやすくなるためである。

さらに、長く使用し紫外線等で劣化した漆膜は表層に水溶性多糖類が多く存在し、これが温熱水ばかりでなく水にでも溶解し、同じように凹凸が発生し変色する⁴⁾。写真6は紫外線で劣化した膜、写真7はこれに水をかけたときの膜の電顕写真である。

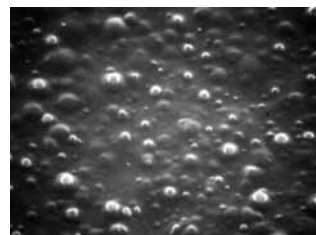


写真6 紫外線で劣化した透素黒目漆膜表面

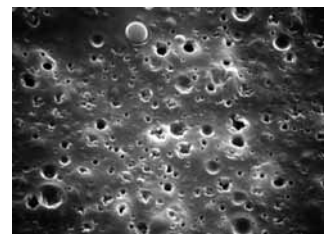


写真7 紫外線で劣化した透素黒目漆膜に水をかけたときの表面

以上のように、変色が起こりやすい条件として以下の4つが考えられる。

- ①湿度を必要以上に高くして乾燥させる
- ②艶消しの漆を使用する
- ③乾燥後あまり時間がたっていない、もしくはシマリの悪い漆
- ④紫外線で劣化した漆膜

4. クレームの原因と対策

そこで今回の変色の原因を考える。

- ①上塗り漆膜の手黒目精製の透素黒目漆の性状は？
- ②上塗り漆膜乾燥のときの風呂の湿度を掛け過ぎてい

ないか？

③上塗り漆膜乾燥のときの風呂の湿度が部分的に高いところがないか？

④養生期間が短く、塗上がりから使用までの時間が短かく、ウルシオール反応（架橋密度）が十分でなかった。

聞き取りから、①については、上塗りに使用した手黒目精製の透素黒目漆は乾燥が遅めで、3分艶程度である。艶消の漆膜は先述のように、水溶性多糖類の粒径が大きい。従って漆膜としての耐温熱水性は艶有に比べて劣る。

また、②③については、使用漆の乾燥が遅めであることから、漆風呂の湿しをきつめ（湿度を高く）にして乾燥させた可能性もあり、従って風呂内の湿度むらも当然考えられる。

さらに、④については、贈答時期の決まったギフト用であったため、その時期に合わせての急ぎの仕事であった。

経験的に、塗膜欠陥の発生原因は単一とは考えづらい。つまり、以上の①～④のどれかが原因とのことではなく、これらのいくつかが複数重なったため変色が発生したと考えられる。つまり、今回の漆を使用することのみが原因で変色が発生したのではなく、例えば、今回の漆を使用し高湿度で乾燥させたため、もしくは養生期間が短かったため等の複数の要因が重なって変色が発生したと考えるのが普通である。従って、変色を発生させないためには①～④の反対のことを常に留意して漆塗りを行なえば良い。

以上を考えて、

①乾燥の早い7分艶の漆を

②湿しを低めにして乾燥させ

③少なくとも養生期間を半月以上おく

ことを指導し、以後クレームがなくなった。

5. 自動食器洗浄機対応漆器

漆の変色とは何か、変色が起こり易い漆はどのような漆か、漆をどのように乾燥させたら変色が発生するのか、ウルシオール架橋密度と変色の関係は、等を研究していたためクレーム相談にも対応でき、その結果初めて漆膜の変色防止に繋げることが出来た。

我々は変色の原因を究明する中で、漆中の水系成分の分散が非常に優れた3本ロールミル精製漆⁵⁾を使用することで、自動食器洗浄機に対応できる漆器を開発

した⁶⁾。ミズメを木地とし、下地なしで素黒目漆を3回塗り重ね、4回目に朱漆、5回目に再び素黒目漆を塗り重ね、朱溜塗りに仕上げた。3本ロールミル精製漆は非常に乾燥が早く、従って湿しを弱くするか、もしくは湿しを与えない空風呂で乾燥させた。さらに、シマリが早い（ウルシオール架橋密度の上昇が早い）ので、養生期間の心配も少ない。

この漆器を10年間ほぼ毎日家庭において使用し、その度に家庭用自動食器洗浄機で洗浄した（約3000回以上）。その様子を写真8に示す。内底の箸傷や椀縁の磨耗が認められるものの、変色や明確な艶の低下は認められない。



写真8 10年間使用し続けた自動食器洗浄機対応漆器

6. おわりに

日本の塗料化学の礎を築かれた故井上幸彦博士（東京工業大学教授）は、その名著「塗料及び高分子」の中で“塗料はクレームの嵐でもまれて育った美しい雑草である”⁷⁾との名言がある。

漆はその由来が樹液であるため、塗装の度に全く同じ性質の漆（塗料）を使用することは出来ない。また、その塗り（塗装）は経験的な要素が多く、また技能の上達には時間がかかり、成膜後（漆器）の性能はその技能に左右されることも多い。

従って、漆に関わるクレームはその原因究明がうやむやなままの場合が多く、時間が経過して再び同じクレームの発生となる。大切なことは、絶え間なく漆の研究を行い、漆の本質を究明することであり、その中で日常に発生するクレームの本当の姿が見えてくる。

参考文献

- 1) 阿佐見徹，大藪泰，安藤信幸：京都市工業試験場研究報告，No.26, p.48 (1998)．
- 2) 阿佐見徹，大藪泰，安藤信幸：京都市工業試験場研究報告，No.26, p.53 (1998)．

- 3) 大薮泰, 阿佐見徹: オリエンティックレビュー,
10, 4 (1989).
- 4) 大薮泰, 阿佐見徹, 小川俊夫: マテリアルライフ
学会誌, 10, 43 (1998).
- 5) 大薮泰, 阿佐見徹, 山本修, 田嶋秀起:
J.Jpn.Soc.Colour Mater. , 65, 349 (1992).
- 6) 越前漆器協同組合: 「給食用漆器の研究・開発」報
告書 (2002).
- 7) 井上幸彦: 塗料及び高分子 (誠文堂新光社, 1963)
p.1.