

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月25日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2013

課題番号：22680057

研究課題名（和文）黒色漆塗膜の変色メカニズムの解明と強化法確立のための基礎的調査研究

研究課題名（英文）The elucidation of the deterioration mechanism for black lacquer film, and basic research for finding the control method

研究代表者

神谷 嘉美（KAMIYA YOSHIMI）

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部

表面技術グループ・副主任研究員

研究者番号：90445841

研究成果の概要（和文）：漆液は本来茶褐色であるため、黒色の漆塗膜を生み出す手法は複数あるが、区別されることは少なかった。本研究では黒漆膜の変色メカニズムを解明するため、各手法の紫外線劣化現象を総合的に把握することを試みた。単層膜や複層構造のモデル試料を使って検証した結果、異なる手法で作られた各種の黒色漆塗膜の劣化現象に差異があることを見出した。素黒目漆を上塗りした場合には、劣化に伴う表面形状の変化を小さくする効果が得られる可能性を指摘した。

研究成果の概要（英文）：Many processes of making a black lacquer film exist. In order to clarify a discoloration mechanism, in this study, it was tried to comprehensively understand the ultraviolet-degradation phenomenon of each methods. As the result, it was discovered that the degradation phenomenon of black films made by various kinds of method had difference. When applying the *Sugurome* lacquer sap for topcoat, it was suggested that the change of surface keep little.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	5,700,000	1,710,000	7,410,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：漆、黒色、製作技法、紫外線、劣化、漆塗装、文化財、材料分析

## 1. 研究開始当初の背景

漆は優れた実用塗料であるが、天然材料ゆえに紫外線に弱いという欠点があり、特に黒色の漆の劣化に伴う変色は激しいと報告される。この黒漆は「漆黒」という語に象徴されるように、美術品、建造物、日用品など様々な漆器に幅広く使用されてきた。だが漆は本来茶褐色の樹液であり、黒色の漆膜を作るためには複数の手段から選択する。しかし外観上は識別しにくく、化学分析ではどの手法か区別できない場合が多いため「黒漆」と1つ

に分類され議論されてきた。そのため、個々の手法と劣化の関係を関連づけた科学的な研究は多くなかった。しかしながら黒色漆文化財への理解を深めるためには、各手法の劣化の傾向を調査することは重要である。それは実際の漆文化財の状態の把握を助けるだけでなく、修理方針の決定の際にも必要な情報と考えられる。

## 2. 研究の目的

これまであまり区別されてこなかった黒色の漆塗膜を生み出す手段に着目し、紫外線劣化の傾向を総合的に把握しながら比較することで、手法と劣化の関係を解き明かすことを第一の目的とした。将来的には、各時代・各文化財で使用された黒色漆の手法がどのように変化していったか、黒色漆の製作技術の変遷について解明することを視野に入れている。本研究では、その基礎を築くため複数の分析法を総合的に使用して各手法の差別化を行い、紫外線劣化現象を通じて、それぞれの黒色漆塗膜の特性を明確にすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

漆塗膜の質的な解明と日本の漆工技術の評価を“総合的に”試みるため、以下の方法を実施した。

### (1) 紫外線照射に伴う揮発成分の検証

先行研究よりUV強度の強いキセノンランプを光源としたオンライン紫外線照射熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いて、漆膜の段階的な紫外線劣化メカニズムの解明を試みた。

### (2) 技術と劣化の関係を検証

中国城口産の生漆を購入し、その漆液を用いて、4種類の精製漆を調整した。①素黒目漆、②鉄分と化学変化させた黒漆、③松煙を混入した黒漆、④カーボンブラックを混入した黒漆の4種類の単層膜、および塗りの工程を想定した複層構造の試料を作製し、紫外線照射試験を実施した。複層構造の手板素地は檜として木地固めを行い、捨て塗り、下塗り、中塗り、上塗りの4層構造とした。①～④の各漆のみを4回塗り重ねて蝋色上げた手板試料(S4・F4・P4・C4)4種類と、②・③・④をそれぞれ3回塗り重ねてから上塗りに①を塗布して蝋色仕上げを行なった手板試料(F3・P3・C3)3種類を実験試料として作製した。

### (3) 残存成分の分析方法

実体顕微鏡、色彩測定、光沢率、断面観察、SEM、白色干渉計による表面粗さ測定、IR分析、Py-GC/MS分析、EGA-MS分析を用いた。複数の分析法を組み合わせることで、多角的に劣化現象を評価することを試みた。

### (4) 現地調査と経年劣化した試料の分析

強制的に劣化させたモデル塗膜試料での結果が、実際に劣化した塗膜と相関をもつか知るために、現地調査や聞き取り調査を実施した。また経年劣化した塗膜片の科学分析も行なった。

## 4. 研究成果

### (1) 紫外線照射に伴う揮発成分の検証

これまで漆塗膜の紫外線劣化の研究は、紫

外線を照射して揮発せずに残った塗膜を対象としてきた。揮発成分と残存成分の両面を観察することは、漆という材料を理解する上で重要となる。実験では揮発性生成物のみを観測しやすくするため、ソックスレー抽出による塗膜の前処理を行なった。同一の生漆塗膜に対して、紫外線照射時間を追加した場合の発生ガス中の直鎖アルデヒド類の変化を図1に示し、紫外線照射時間ごとのアルデヒド類のトータルイオンクロマトグラムにおける面積の比率を図2にまとめた。実験は加熱炉内を60℃に保持したまま紫外線照射時のみ空気雰囲気切替え、塗膜試料は取り出さずに紫外線を任意の時間照射しては発生するガス中の揮発性生成物を捕捉する、という作業を繰り返して連続の測定を行なったものである。その結果紫外線照射時間が長くなるにつれて、短鎖のアルデヒド類は減少して長鎖のアルデヒド類が増加する傾向だとわかった。

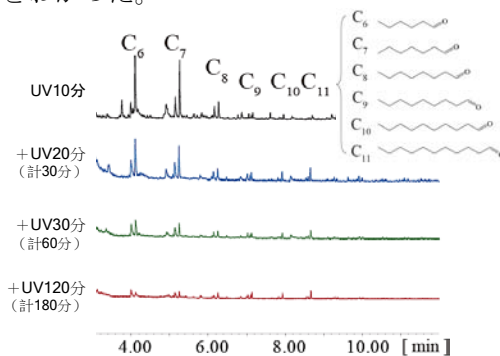


図1 発生ガス中の直鎖アルデヒド類の変化

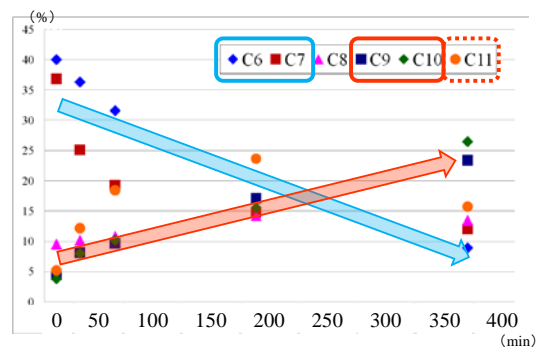


図2 照射時間と直鎖アルデヒド類の発生比率

漆塗膜の形成では酵素重合が進行した後、ウルシオール側鎖の2重結合により自動酸化重合が引き起こされる。そのため漆塗膜は①側鎖の2重結合部分から構成され密に架橋が進行した部分と②側鎖に不飽和部を持たない構造によって構成された末端部分という構造が存在していると考えられる。漆塗膜が形成されてもウルシオール側鎖の2重結合は完全には消失しないため、紫外線などによってこれらの2重結合の切断や酸素の付加反応が起こりやすいと想像される。これらの2重結合が紫外線劣化の反応点となった結果、

ウルシオールモノマーの中で最も比率が多い構造（側鎖の8位と9位に2重結合を有する）の酸化分解反応等によりC<sub>6</sub>やC<sub>7</sub>のアルデヒドが第一段階として多く発生したものと推察する。紫外線照射時間と共に発生した長鎖のアルデヒド類は、重合の際に形成されたエーテル結合など比較的紫外線に弱い部位から分解した可能性がある。EGAサーモグラムでは、ピーク頂温度は紫外線照射によって高温側へシフトするとわかった。多くのポリマーの劣化過程ではピーク頂温度は低温側へシフトし、ポリマー骨格の開裂分解に伴う分子量低下が指摘されている。漆の場合には塗膜中に残存していた塗膜形成に直接関与しない成分が紫外線照射によって揮発し、網目構造が密になったような状態になることも考えられる。紫外線照射によって架橋反応が生じ、基材ポリマーの分子量が増加する可能性と併せて今後の課題としたい。種々の揮発性生成物に関する発生機構はまだ不明な点が残るが、紫外線劣化のメカニズムを解明するためには揮発成分の検証も必要であると再確認できた。

## (2) 黒色漆製作手法と紫外線劣化

### ① 単層の黒色漆塗膜

図3には4種類の単層膜に対し、キセノンランプを使った紫外線照射試験を600時間行った後の塗膜表面を示す。紫外線照射前の塗膜はどれもほぼ同一の表面形状をしていたが、光劣化に伴って明確に差異が生じていることが明らかとなった。図4は縦軸に任意の高さ範囲における単位面積（約0.04μm<sup>2</sup>）の量、横軸を高さとしたヒストグラムである。三次元表面形状を測定し解析することで、各種の塗膜の変化の傾向を区別できる可能性が示唆された。

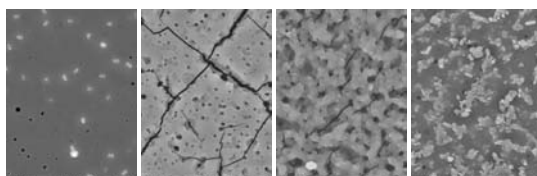


図3 各漆膜の600時間照射後の表面状態

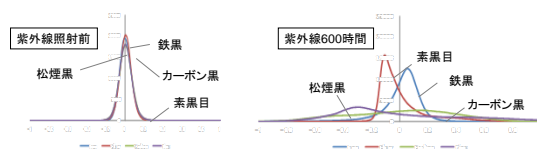


図4 各漆膜の600時間後のヒストグラム  
(左図：紫外線照射前、右図：600時間照射後)

これまで黒色漆膜はIRスペクトルなどの化学分析では区別しにくいと、分類する意味はないと言われてきた。しかし4種類の漆

塗膜で比較した結果、紫外線照射前はどれも類似する表面状態だったが、紫外線を照射することで各々異なる劣化の現象を見せた。表面形状の差異を見ると、黒色の漆膜を一括で議論すべきではないと思われる。予測される劣化を考慮し、適当な製作手法を現場で選択する意味からも、技法ごとに識別することは重要であるといえる。

### ② 複層構造をした黒色漆塗膜

図5に紫外線照射時間と光沢率の変化を示す。図6として、漆を4回塗り重ねた試料(P4、C4)および漆を3回塗り重ねて素黒目漆を上塗りした試料(P3、C3)に600時間紫外線を照射した表面のSEM画像を示す。単層膜よりも紫外線照射前の表面状態はどれも近似していたが、単層膜での実験と同様に劣化後の表面には差異を見出した。

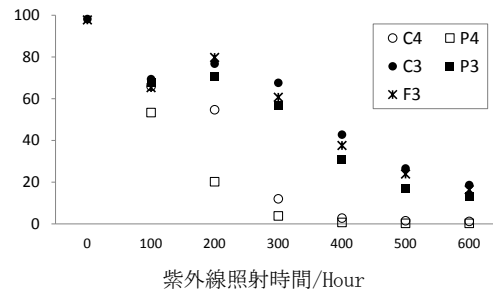


図5 各漆膜の紫外線照射時間ごとの光沢率

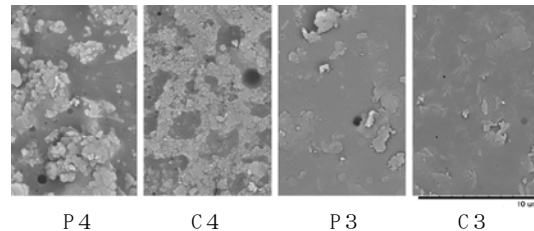


図6 各試料の600時間照射後の表面状態

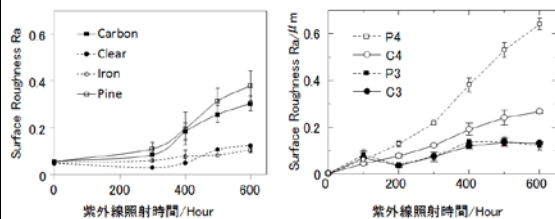


図7 各試料のRaの変化  
(左図：単層塗膜、右図：複層構造試料)

図7に紫外線照射時間と算術平均粗さRaの関係を示す。単層・複層関係なく全ての試料のRaは紫外線照射時間と共に増加していた。一方、複層構造の試料では素黒目漆層の有無によって、600時間後に大きな差を生じることが明らかとなった。素黒目漆層が存在することで、表面の平滑度は高い状態が保持されている。研究代表者はこれまで中国産と日本

産を混ぜた鉄黒漆と素黒目漆を使用して複層構造試料を作製し、カーボンアーク灯を光源とした紫外線照射試験を行っている。素黒目漆を上塗りとした試料の劣化現象は段階的な変化であり、本研究の結果の傾向と一致する。つまり使用した漆液や紫外線の波長・強度に関係なく、最表面の形状変化から判断すると、上塗りに素黒目漆を塗った黒色漆塗膜は光劣化現象を穏やかなものに行える可能性が高いといえる。

### (3) 出土遺物の分析

出土した土器片などに黒い塗料状の物質が付着している場合、見た目では材料の判断がしにくいとも言われている。接着剤として用いられていた黒色物質の天然アスファルトは黒色の光沢を有する固形物であり、図8に示すように IR スペクトルが類似する場合もあり、漆と混同されることが少なくない。

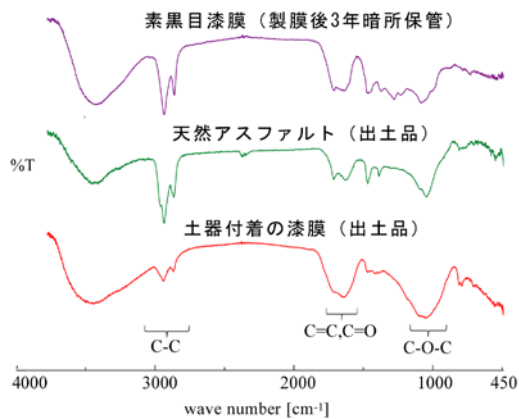


図8 標準膜と縄文後晩期出土遺物の IR スペクトル

また産地同定に関しても既存の手法の場合、溶解したのち抽出作業を行ってから分析するという三段階の手順を踏まなくてはならないため、ある程度の試料量を必要とする。だが天然アスファルトは基本的に炭素と水素で構成され、組み合わせも炭素1つに水素2つを基本とした構造の繰り返しが多いため、熱分解分析をすると単純な形状になる。先行研究で特に種々のステラン誘導体が、アスファルトの成分として認められている。よってステラン誘導体に注目し、極微量採取した試料を Py-GC/MS で分析して得られた情報を解析した。これにより、識別しにくい試料の場合であっても、漆と天然アスファルトは容易に見分けることが可能であるという確証を得た。

以上、本研究中で得られた知見は、黒色漆文化財に関する劣化状態の把握や劣化傾向の予測に役立つものと期待される。また修理方針の決定に関して、複数の選択肢を議論する際の判断材料の1つとして、今後有益なデ

ータに成りうるものとする。需要に応じて様々な手法が使い分けられてきた歴史は、漆文化の変遷を辿る時に極めて重要な意味を有している。本研究はこれを解き明かすための基礎的な研究であり、実際の漆文化財試料の分析事例を増やしていくことで、過去に用いられた製作技法の変遷を読み解けることが期待される。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Lu Rong, Honda Takayuki, Kamiya Yoshimi, Yoshida Kunio, Miyakoshi Tetsuo “Analysis of Japanese Jōmon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 査読有り (2012) (DOI : 10.1016/j.jaap.2012.09.017)
- ② 神谷嘉美『西欧で修理された螺鈿漆箱の分析』、明治大学学術フロンティア推進事業 次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究 紀要、第 5 号、pp. 47-52、査読有り (2012)
- ③ 神谷嘉美『アジアの漆文化と漆工技術の保存科学的意義』、明治大学創立 130 周年記念懸賞論文 (学際領域系)、pp. 1-15、査読有り (2012) 【最優秀賞受賞】
- ④ 神谷嘉美『どんな時代も生き抜いたシンプルな塗装技術と向き合う一拭き漆 [摺り漆] 仕上げ』、塗装工学、vol. 74、No. 4、pp. 119-124 (2012)
- ⑤ 神谷嘉美『鳥浜遺跡より出土した土器と木材を素地とする漆塗り遺物の分析 (I)』、明治大学学術フロンティア推進事業 次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究 紀要、第 4 号、pp. 14-17 / pp. 89-93、(2011)
- ⑥ 神谷嘉美『問われる漆の価値—ベトナムでの調査報告 I—』、明治大学学術フロンティア推進事業 次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究 紀要、第 4 号、pp. 83-87 / pp. 94-99 (2011)
- ⑦ 神谷嘉美、武田紫穂里、渡辺忠一、宮腰哲雄『オンライン紫外線照射熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法を用いた生漆塗膜の紫外線劣化に伴う揮発生成物の検出と劣化機構の解析』、分析化学、vol. 60、No. 3、pp. 269-274、査読有り (2011)
- ⑧ 神谷嘉美、宮腰哲雄『江戸時代における“だまし”のコーティング技術』、塗装工学、vol. 45、No. 10、pp. 384-381、査

読有り (2010)

- ⑨ 神谷嘉美、武田紫穂里、渡辺忠一、宮腰哲雄『生漆塗膜への紫外線照射に伴って発生する揮発生成物の検出ーオンライン紫外線照射熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による検討ー』、明治大学学術フロンティア推進事業 次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究 紀要、第3号、pp.37-45 (2010)
- ⑩ 神谷嘉美『ミャンマーの漆制作技術に関する現地調査報告』、明治大学学術フロンティア推進事業 次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究 紀要、第3号、pp.64-70 (2010)

[学会発表] (計 19 件)

- ① 神谷嘉美、西村信司、宮腰哲雄『種類の異なる漆塗膜の紫外線照射に伴う表面形状の比較』、第17回高分子分析討論会、名古屋中小企業振興会館、2012年10月26日
- ② 神谷嘉美『黒色漆膜の変色問題に関する基礎的研究 -単層膜の実験報告-』、漆サミット2012 in 浄法寺、岩手県二戸市浄法寺文化交流センター、2012年10月13日-14日
- ③ Tetsuo Miyakoshi, Yoshimi Kamiya, Takayuki Honda, Lu Rong, “Elucidation of the Ultraviolet Deterioration Mechanism of Lacquer Film Using Online Ultraviolet Irradiation Py-GC/MS”, 19th International Symposium on Analytical and applied Pyrolysis, Johannes Kepler University (オーストリア リンツ) 2012年5月21日
- ④ Takayuki Honda, Masako Miyazato, Aki Okamoto, Kunio Yoshida, Yoshimi Kamiya, Lu Rong, Tetsuo Miyakoshi “Determination of the type of lacquer of Ryukyu lacquer ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry”, 19th International Symposium on Analytical and applied Pyrolysis, Johannes Kepler University (オーストリア リンツ) 2012年5月21日
- ⑤ 神谷嘉美『漆膜の劣化機構の解明ー表面の微細構造が外観に与える影響ー』、漆サミット2012、明治大学、2012年1月15日
- ⑥ Yoshimi Kamiya “Decoration technology of Japanese lacquer ware”, Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry (中国 南京)、2011年8月23日
- ⑦ Yoshimi Kamiya “Effect of the

application of ultraviolet rays to multitiered structure of natural lacquer film”, ICOMOS International Conservation Center (中国 西安)、2011年8月18日

- ⑧ Yoshimi Kamiya “Study on deterioration mechanism for oxidation degradation of lacquer film”, Urushi Symposium at The Louvre Museum, Louvre Museum (フランス パリ)、2012年6月28日
- ⑨ 神谷嘉美『縄文人の挑戦をひも解く』、漆工技術講演会「漆の挑戦～その2～」、京都市産業技術研究センター、2011年3月25日\*招待講演
- ⑩ 神谷嘉美『漆塗膜の紫外線劣化と強化技術』平成20年度 組織的な大学院教育改革推進プログラム 「グローバルな文化財修復技能者の実践的養成」第4回大学院 GP シンポジウム、吉備国際大学、2011年2月19日\*招待講演
- ⑪ 神谷嘉美、本多貴之、渡辺忠一、宮腰哲雄『生漆塗膜の紫外線照射に伴い揮散する成分についての検討』、漆サミット2011「一危機に直面している国産漆一」、明治大学、2011年1月14-15日
- ⑫ 神谷嘉美、八木勝枝、宮腰哲雄『縄文時代後期の出土遺物に関する漆とアスファルトの分析』、漆サミット2011「一危機に直面している国産漆一」、明治大学、2011年1月14-15日
- ⑬ Yoshimi Kamiya, Lu Long, Tetsuo Miyakoshi “The analysis of degradation phenomenon caused by exposure to ultraviolet radiation”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, HAWAII CONVENTION CENTER (ハワイ ホノルル)、2010年12月18日
- ⑭ Yoshimi Kamiya, Shinnji Nishimura, Lu Long, Tetsuo Miyakoshi “The change in physical and chemical property of the black lacquer film by ultraviolet degradation”, International Conference on Polymer Analysis and Characterization & 15th Symposium on Polymer Analysis in Japan, 名古屋国際会議場、2010年12月10日  
【ポスター賞受賞】
- ⑮ 神谷嘉美『分析で見える技術～豊岡遺跡出土品の分析結果～』、岩手県立博物館特別企画展 漆シンポジウム、岩手県立博物館、2010年11月3日
- ⑯ Yoshimi Kamiya, Tetsuo Miyakoshi “Study on deterioration mechanism for oxidative degradation of raw lacquer film during ultraviolet irradiation”, Program of 8th

International symposium on  
Weatherability, (8th ISW)、キャンパス  
スイノベーションセンター・東京、2010  
年 10 月 15 日

- ⑰ 神谷嘉美『日本におけるもっとも古い塗  
装技術』、第 18 回塗装工学分科会、徳島  
市ホテル千秋閣、2010 年 9 月 16 日  
\* 依頼発表
- ⑱ 神谷嘉美『漆塗膜の光劣化—不揮発成分  
と揮発成分の検証』、漆を科学する会第  
22 回研究発表会、東京文化財研究所、  
2010 年 7 月 30 日\* 依頼発表
- ⑲ 神谷嘉美、八木勝枝、宮腰哲雄『豊岡遺  
跡出土の漆塗膜とアスファルトの分析』、  
第 27 回日本文化財科学会、関西大学、  
2010 年 6 月 27 日

〔図書〕(計 1 件)

- ① 神谷嘉美 他、岩手県立博物館、『岩手県  
立博物館開館 30 周年特別企画展「いわての  
漆」図録』、pp. 52-53、2010 年 10 月 2 日発行

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

神谷 嘉美 (KAMIYA YOSHIMI)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究セ  
ンター・開発本部開発第二部・表面技術グ  
ループ・副主任研究員

研究者番号：90445841

### (2) 研究協力者

宮腰 哲雄 (MIYAKOSHI TESTUO)

明治大学理工学部・教授

本多 貴之 (HONDA TAKAYUKI)

明治大学理工学部・講師

西村 信司 (NISHIMURA SHINJI)

地方独立行政法人 東京都立産業技術研究  
センター・事業化支援本部・高度分析開発  
セクター・副主任研究員