

# 金属イオンを添加した漆における発色機構の検討

## Coloration mechanism of lacquer with added metal ion

材料技術部 分析・化学科 杉原輝俊

会津若松技術支援センター 産業工芸科 佐藤佑香

R3～R5 基盤技術開発支援事業で報告された各金属イオンを添加した漆について、分光分析的な観点から発色機構の検討を行った。各試薬の添加を試み、漆を黒に発色させる金属種、及びこれら漆の「透過色」を確認した。この金属イオンによる透過色の差異には、ウルシオール化学構造の変化が伴っているものと考えられた。この新たな知見により、今後の工芸品への活用展開、ひいては新たな機能性材料開発のヒントとなることが期待される。

**Key words:** 漆、黒漆、金属イオン、発色、透過色

## 1. 緒言

漆は、ウルシ樹液を精製してつくられる天然塗料である。一般的な塗料と異なり、酵素反応で硬化が進行する。漆塗膜は独特の質感があり、紫外線には弱い、耐水性や耐薬品性等に優れた特徴を有する。本邦では、縄文時代から様々な用途で漆の利用が始まり、現代まで主に伝統工芸品や寺社仏閣等に使用され続けている。

一般的には漆に様々な顔料を混練することで着色することが多く、特に黒や朱等の色にした漆がよく用いられる。黒色の漆については、漆に鉄粉又は水酸化鉄を混練する製法も伝統的に知られている。これは黒漆と呼ばれ、その艶やかで深みのある色味は「漆黒」の語源となった。漆の黒色化は、主成分のウルシオールと鉄イオンの反応により生じると説明されている。しかし、漆が黒色を呈する理由はこれまで詳細に解明されておらず、2024年3月に南川らによってそのメカニズムが提唱されたところである<sup>1)</sup>。一方、当所では、過去の基盤技術開発支援事業<sup>2)-4)</sup>の一部として、漆に鉄以外の金属イオンを有機酸塩溶液の形で漆へ添加する試みが行われていた<sup>3)</sup>。この結果、当時検討された金属種ではどれも漆を黒に発色させるほか、興味深いことに薄い塗膜の透過色がそれぞれ存在することが分かった。本研究では、これを更に科学的に探究し、発色に係る化学構造について考察を行った。この成果により、工芸品として付加価値の高い新たな漆の活用方法の提案、及び新たな機能性材料の研究開発のヒントに繋げることを目的とする。

## 2. 実験

### 2. 1. 漆試料

基本となる漆は、無油漆(透)(合名会社高野漆行 以下、朱合呂色)を用いた。実験のうえでは、参考試料として無油漆(黒)(合名会社高野漆行 以下、黒呂色)とも比較した。蛍光X線分析により、参考までにこの黒呂色に含まれる鉄の元素分析も試みたところ、南川

らが報告した値<sup>1)</sup>と同様の0.2-0.3[wt%]程度と簡易的に確認した。本研究では、既報<sup>3)</sup>より低濃度であるが、本来に近いこの濃度で試薬を添加することとした。

### 2. 1. 1. 有機酸金属塩溶液の添加

使用試薬を表1に示す。朱合呂色の漆に対し、仕込み時に各金属種が約0.3[wt%]になるよう各有機酸塩溶液を添加し、均一に混練した。また、既報<sup>3)</sup>に準じて、漆と有機酸塩溶液を重量比で混練した試料も作製し、漆と溶液の比は各1:0.02、1:0.2とした。後者は既報と同様の仕込み比<sup>3)</sup>である。

### 2. 1. 2. 粉末試薬の添加

使用した試薬を表2に示す。先に示した朱合呂色に対し、仕込み時に各金属種が約0.3[wt%]になるよう、各金属の酸化物、無機塩、有機酸塩を添加し、均一に混練した。

### 2. 2. 実験試料

#### 2. 2. 1. 観察用試料の作製

写真用光沢紙へ各漆試料を少量塗布し、硬化前後で目視及び光学顕微鏡観察を行った。試料は、室温約20[°C]、飽和塩水を入れたガラス容器内(約75[%RH]以上)、暗所環境で硬化させた。

#### 2. 2. 2. 分析用試料の作製

分光分析に供するため、薄膜状試料を作製した。エタノール洗浄を実施したスライドガラスを用意し、この上にアプリケーションを用いて薄く漆試料を塗布した。この状態で硬化後、水中でガラスから剥離させ、更に乾燥させることで薄膜状試料とした。硬化環境は先の2.2.1.と同様とした。硬化後の厚みは15[μm]程度だったが、試料間や面内のバラつきが否めないため、各測定で得られた信号強度での検討は避けた。

表1 使用した有機酸金属塩溶液

金属	物質名
Fe	トリス(2-エチルヘキサン酸)鉄(III)・ミネラルスピリット溶液(Fe:6%)
Mn	2-エチルヘキサン酸マンガン(II)・ミネラルスピリット溶液(Mn:8%)
Co	ナフテン酸コバルト・ミネラルスピリット溶液(Co:5%)
Zn	ビス(2-エチルヘキサン酸)亜鉛・ミネラルスピリット溶液(Zn:15%)
Zr	ビス(2-エチルヘキサン酸)酸化ジルコニウム(IV)・ミネラルスピリット溶液(Zr:12%)
Ca	2-エチルヘキサン酸カルシウム・ミネラルスピリット溶液(Ca:5%)

表2 使用した粉末試薬

金属	物質名
Fe	三酸化二鉄 $Fe_2O_3$
	四酸化三鉄 $Fe_3O_4$
	$\alpha$ -オキシ水酸化鉄 $\alpha-FeOOH$
	エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸鉄(III)ナトリウム塩三水和物 $Fe(III)-EDTA$
	硫酸鉄(II)七水和物 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	モール塩 $(NH_4)_2 \cdot Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
	くえん酸鉄 n 水和物 $Fe(C_6H_5O_7)_2 \cdot nH_2O$
	塩化鉄(III)六水和物 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Mn	過マンガン酸カリウム $KMnO_4$
	炭酸マンガン(II)n 水和物 $Mn(CO_3)_2 \cdot nH_2O$
	塩化マンガン(II)四水和物 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$
Co	安息香酸コバルト(II) $Co(C_6H_5COO)_2$
	硝酸コバルト(II)六水和物 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

## 2. 3. 分析方法

### 2. 3. 1. 紫外-可視-近赤外分光測定

作製した漆薄膜試料の分光透過測定では、紫外可視近赤外分光光度計((株)日立ハイテクサイエンスUH4150)を用いた。波長240.00~2600.00[nm]間、サンプリング間隔1.00[nm]、スキャンスピード600[nm/min]の条件で測定した。

### 2. 3. 2. FT-IR 及びラマン分光

作製した漆薄膜試料に対し、赤外分光測定とラマン分光測定を行った。赤外分光測定は、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)装置((株)サーモフィッシャー・サイエンティフィック iS50)により、スペクトル範囲4000~400[ $cm^{-1}$ ]を波数分解能4[ $cm^{-1}$ ]で透過測定した。ラマン分光測定は、顕微レーザーラマン分光装置((株)サーモフィッシャー・サイエンティフィック DXR)に

より、レーザー波長780[nm]、スペクトル範囲3410~50[ $cm^{-1}$ ]、光学倍率500倍で測定を行った。

### 2. 3. 3. 粘度測定

粘度測定は、レオメータ((株)アントンパール・ジャパン MCR302)により、一定量の朱合呂色と有機酸鉄溶液添加漆の硬化前試料に対し、8mmパラレルプレートでせん断速度0.01~100[ $s^{-1}$ ]間の粘度曲線を得た。

### 2. 3. 4. 走査電子顕微鏡観察

漆断面のマイクロ構造の観察では、ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡((株)日立ハイテク SU5000)を用いた。漆薄膜試料から薄片を切り出し後、この観察試料に導電処理を行い、低真空観察を行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 各種試薬を添加した漆の外観

各漆試料の外観を図1に示す。朱合呂色、黒呂色、各有機酸塩溶液を添加した漆、各粉末試薬を添加した漆(鉄系のみ掲載)について、硬化前後の外観を比較した。有機酸塩溶液を添加した場合、鉄以外の金属種では硬化前にやや透過する薄い黒系になるか、ほぼ色合いが変わらなかった。一部では凝集して濃色化した様子もあった。硬化後は、ジルコニウム以外のどの試料も黒色化した。なお、鉄を添加した漆は調製時から直ちに発色し、硬化前後で変わらず深い黒色を呈した。

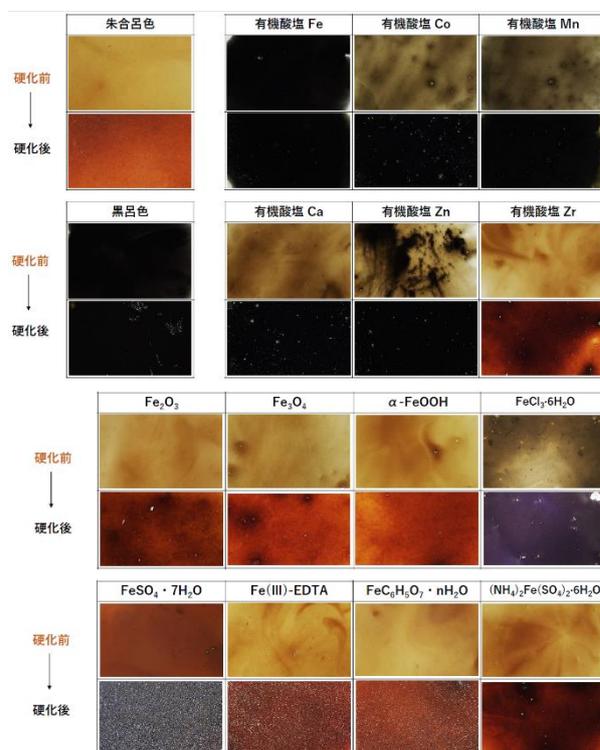


図1 各漆試料の外観  
(上段: 硬化前、下段: 硬化後)

粉末試薬を添加した場合、どれもほぼ発色しなかったと判断した。何も添加していない朱合呂色が硬化後に濃色化するように、各試料では同様の傾向に見受けられた。例えば、酸化物は無機顔料の添加を行ったようなイメージであるが、試薬としての添加量が少量であったことから、硬化後は漆本来の色調に近づいたようだった。また、光学顕微鏡で観察すると、試薬の溶け残りや推定される粒が無数に見られ、漆に無機化合物を添加しても試薬そのままの状態が残ってしまう可能性があることが分かった。なお、塩化鉄添加の漆では試薬混合直後から黒味を帯びたが、硬化不良が発生した。本研究では、各塩化物の試薬を添加した漆の全てで硬化不良を確認したことから、これらを以後の評価から除外した。

### 3. 2. 各漆試料における光の透過吸収

薄膜状に調製した各漆の吸光度を図2に示す。元の朱合呂色では370[nm]付近に吸収極大を持ち、可視域ではあまり吸光しないようだった。市販の黒漆である黒呂色では、450[nm]付近に吸収極大があり、紫外域をはじめとして可視域までも幅広い吸収が見られた。硬化後に黒く発色した有機酸塩添加の漆では紫外から可視域にかけて吸光が確認された。一方で、発色しなかった有機酸塩のジルコニウム、その他粉末試薬については朱合呂色と吸収波長が大きく変わらなかった。有機酸塩の鉄を添加した漆は、600~700[nm]にショルダーを持つほか、黒呂色と同様に可視域でなだらかに吸光していた。強い光を透過させるとおおよそ緑色に見えるカルシウム、マンガン、亜鉛では、650[nm]付近にもピークないショルダーが確認された。コバルトでは、これらより長波長側の750[nm]付近に吸収が見られ、紫外域の吸収はやや低波長側にシフトしていた。

一部の有機酸金属塩について、添加濃度を変えた漆同士の吸光スペクトルを比較した結果を図3に示す。この結果、添加量により、どれもスペクトルが変化した。目視による透過色は膜厚や光源によって異なるが、コバルトは黄~緑色付近に見え、鉄は透過色が確認しにくくなり、特に亜鉛は隠蔽性の高い黒色となった。これは既報<sup>3)</sup>を支持する結果である。金属種により、反応に十分な添加量が異なるものと推定された。

### 3. 3. 各漆試料の構造解析

#### 3. 3. 1. 各漆試料の化学構造

各漆のFT-IR スペクトルを図4に示す。前項の吸光スペクトルと同様に、黒色に発色した有機酸塩ではIRスペクトル形状に変化が生じ、発色しなかった有機酸塩のジルコニウムやその他粉末試薬を添加した漆試料は朱合呂色からほとんど変わらなかった。したがって、漆と馴染みやすい形で金属種を添加した漆では、発色

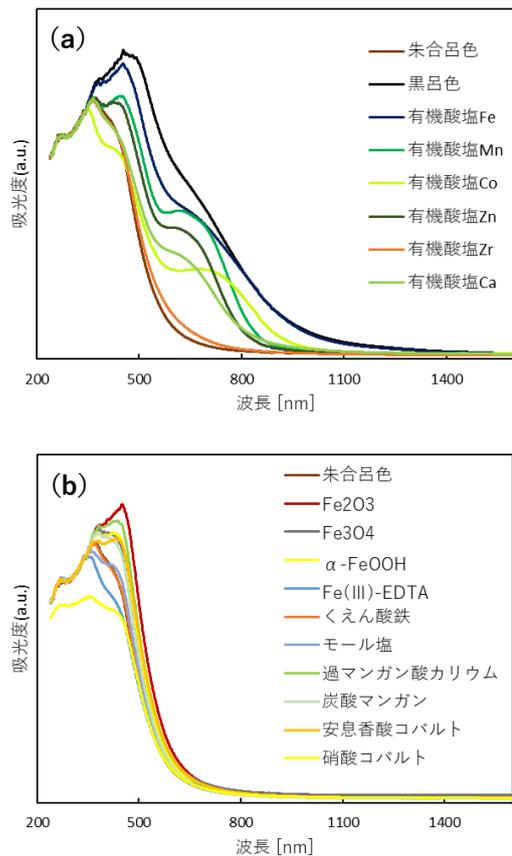


図2 漆薄膜試料の吸光スペクトル  
(a) 有機酸塩溶液を添加した漆  
(b) 粉末試薬を添加した漆

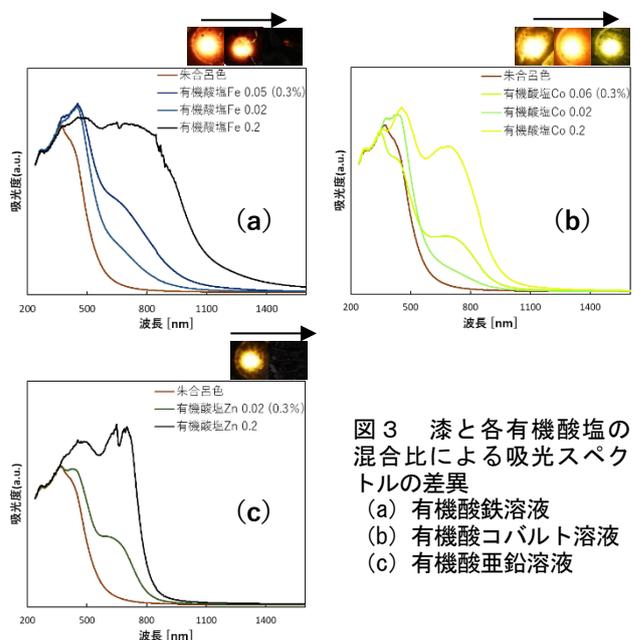


図3 漆と各有機酸塩の混合比による吸光スペクトルの差異  
(a) 有機酸鉄溶液  
(b) 有機酸コバルト溶液  
(c) 有機酸亜鉛溶液

に伴い、主成分のウルシオール<sup>1)</sup>の化学構造が変化していることが示唆された。特に、朱合呂色と大きく異なるのは 1270 及び 1500[cm<sup>-1</sup>]付近の吸収が顕著になっていた点であった。興味深いことに、最も容易に黒色化した有機酸塩の鉄を添加した漆よりも、その他の金属種を添加した漆の方が比較的鋭く強いピークとなっていた。この吸収はウルシオールのカテコール環に由来する<sup>5)-7)</sup>ものと推定されるが、鉄以外の金属種を添加した際になぜこうした化学構造となるのか現時点で明らかではない。続いて、各漆のラマンスペクトルを図5に示す。ウルシオールをはじめとした漆中の成分にはラマン活性が弱い構造が多く、レーザーでのダメージや蛍光の影響も考慮すると、漆試料で十分な強度のラマンスペクトルを得ることは少々難しい。しかし、本研究で漆のラマン分光測定を行ったところ、金属種の添加により外観で黒色を呈した漆では 1700[cm<sup>-1</sup>]以下の領域で明確にピークが見られた。特に、1700~1250[cm<sup>-1</sup>]の領域は錯形成しているカテコール環の存在、600~500[cm<sup>-1</sup>]では金属に配位している<sup>7)-11)</sup>ことが示唆された。鉄イオン等とウルシオールのカテコール環が錯体を形成することで、フェニル基が規則的に整列、電子状態の変化によりそれらの重合が進行し、

π共役系が伸長しているものと考えられる<sup>11)-12)</sup>。加えて、金属種により、そのウルシオール<sup>1)</sup>の化学構造変化が異なっているようだった。外観で最も黒色に発色しやすい鉄添加の漆では、ピークがブロードになっていることから、更に重合が進んで複雑な構造になっていることが示唆された。また、図3に示したように、混合比を変えると吸光スペクトルが変化し、これらの漆では IR やラマンスペクトルもわずかに変化すると分かった。各金属の飽和濃度は不明だが、添加濃度により、各金属種とウルシオール<sup>1)</sup>の配位、及びウルシオール<sup>1)</sup>の重合や整列の状態が変化するものと考えられる。

無機化合物の添加では、ウルシオール<sup>1)</sup>の化学構造変化は起こりにくいことが分かった。仮に、着色するために顔料の弁柄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を多量に混練したことでわずかに変化があったとしても、こういった外観(反射色)は顔料の元の色味や塗膜中での顔料粒子の安定性に大きく影響されるはずである。

また、今回作製した漆試料の粘度測定を行った結果、朱合呂色と有機酸 Fe 添加漆ではどちらもニュートン流体の挙動を示し、粘度曲線はほぼ同様となった。そのため、粘度測定で追跡できるような重合及び分子量分布の変化は起こっていないものと考えられた。

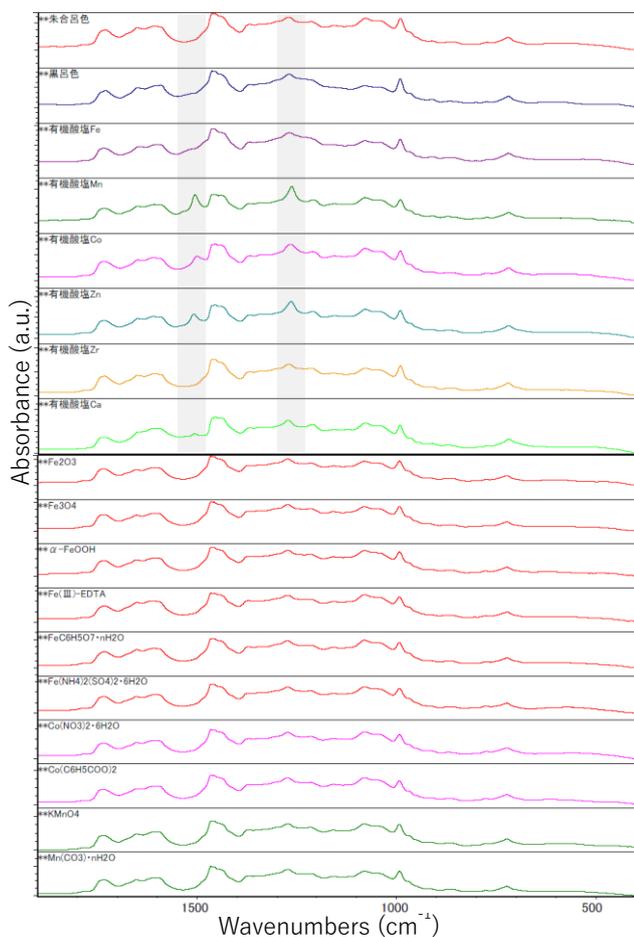


図4 漆薄膜試料のFT-IRスペクトル

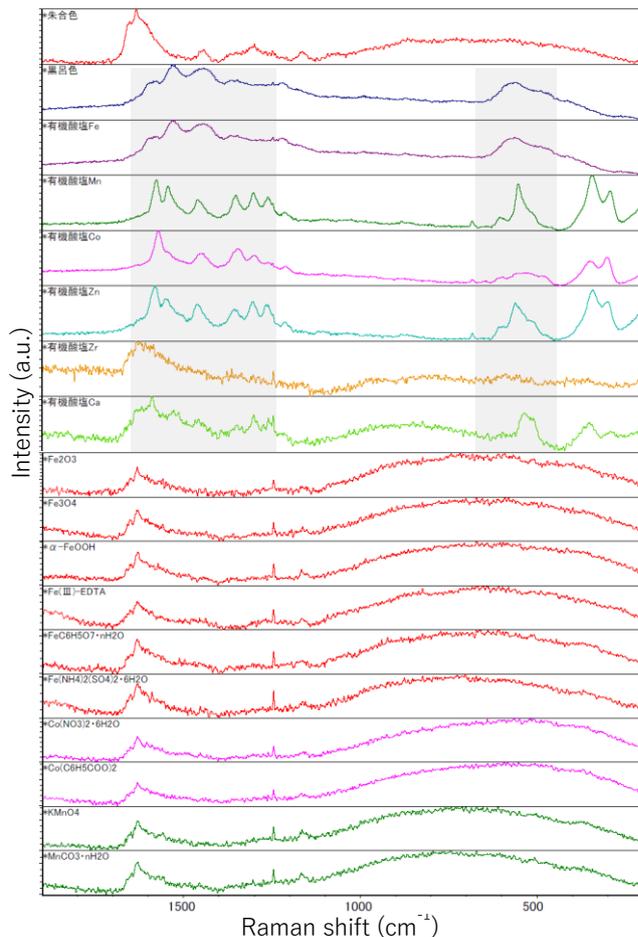


図5 漆薄膜試料のラマンスペクトル

### 3. 3. 2. 漆膜の断面観察

漆薄膜の断面観察を行った結果を図6に示す。断面ではゴム質水球の存在を確認したが、市販の黒呂色では、反射電子像やSEM-EDS分析で金属の分布を確認できなかった。漆と有機酸塩溶液の重量比を1:0.2となるよう混練して発色させた漆中では、断面の全域で各金属の存在を確認することができた。当所の蛍光X線分析や南川らによる報告<sup>1)</sup>では、黒漆塗膜中に鉄の存在を確認していることから、全体的に低濃度で均一に分散しているものと推定された。

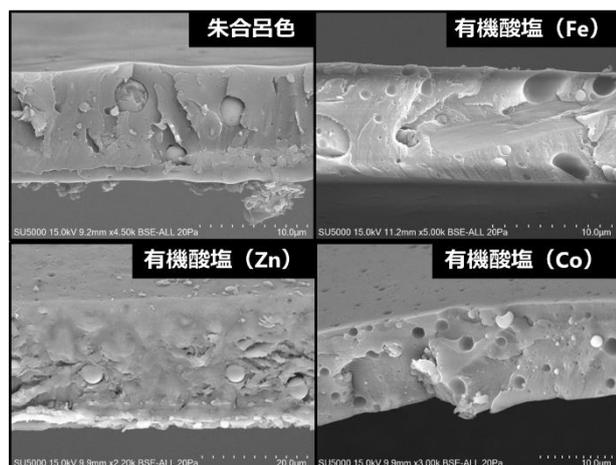


図6 漆膜断面のマイクロ構造観察

## 4. 結言

過去に当所が報告<sup>3)</sup>した漆への金属イオン添加による発色及び透過色の差異について、本研究でも再現に成功し、その発色機構の解明に取り組んだ。その結果、鉄以外の金属種でも外観としては全て黒く発色するものの、透過光では紫外から可視域に特定の吸収を持ち、これにより透過光で色味が確認できるものと考えられた。また、この吸光は金属種の添加に起因したウルシオール<sup>1)</sup>の化学構造変化によるものと推定した。この成果により、「漆の透過色」の利用という新たな観点から、工芸利用における漆の新たな扉が開かれた。更に、このウルシオール<sup>1)</sup>の化学構造変化及び発色機構は興味深く、新規材料研究のヒントになる可能性がある。

### 参考文献

- 1) Nankawa, T.; Sekine, Y.; Matsumura, D. et al. Effects of Fe Ions, Ultraviolet Irradiation, and Heating on Microscopic Structures of Black Lacquer Films. *Langmuir*. 2024, 40(11), p.5725-5730.
- 2) 原朋弥, 吾子可苗, 関澤良太, 矢内誠人, 杉原輝俊. 漆塗料の高機能化とその活用に関する研究(第1報). 令和3年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告. 2021.
- 3) 原朋弥, 吾子可苗, 佐藤佑香, 矢内誠人, 杉原輝俊. 漆塗料の高機能化とその活用に関する研究(第2報). 令和4年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告. 2022.
- 4) 原朋弥, 吾子可苗, 佐藤佑香, 杉原輝俊. 漆塗料の高機能化とその活用に関する研究(第3報). 令和5年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告. 2023.
- 5) 渡部修, 長井勝利. 漆塗膜の内部構造と光劣化反応. *日本化学会誌(化学と工業化学)*. 1999, 2, p.113-121.
- 6) 熊野谿徒. ウルシオールの反応性からみた天然漆材料の特徴. *Jasco Report*. 1991, 33(2), p.15-29.
- 7) Zhang, F.; Sababi, M.; Brinck, T. et al. In situ investigations of Fe<sup>3+</sup> induced complexation of adsorbed Mefp-1 protein film on iron substrate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, 404, p.62-71.
- 8) Takemoto, K.; Murakami, M.; Tabuchi, M. et al. Spectroscopic studies for identifying the chemical states of the periostracum of the Corbicula species in Lake Biwa. *Journal of Structural Biology*. 2023, 244(1), 107944, DOI: 10.1016/j.jsb.2023.107944.
- 9) Filippidi, E.; Cristiani, T.R.; Eisenbach, C.D. et al. Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes. *Science*. 2017, 358(6362), p.502-505.
- 10) Holten-Andersen, N.; Harrington, M.J.; Birkedal, H. et al. pH-induced mussel metal-ligand crosslinks yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2011, 108(7), p.2651-2655.
- 11) Je, H.; Won, J. Natural urushiol as a novel under-water adhesive. *Chemical Engineering Journal*. 2021, 404, 126424, DOI:10.1016/j.cej.2020.126424.
- 12) Chin, H.; Hopstock, K.S.; Fleming, L.T. et al. Effect of aromatic ring substituents on the ability of catechol to produce brown carbon in iron(III)-catalyzed reactions. *Environmental Science: Atmospheres*. 2021, 1, p.64-78, DOI:10.1039/D0EA00007H.