

生漆と混合金属粉末との反応^{1) 2)}

蜷 川 彰, 畑 篤

(平成7年10月31日受理)

要 旨

生漆は特定の金属に触れると着色するため、塗り上がりの発色に大きな影響を与える。本研究では、鉄、鉛、マンガン、亜鉛及び銅金属粉末、及びこれらの金属の2種混合粉末の生漆に対する反応性を攪拌反応を行って検討した。金属単独では鉄、鉛、マンガン、亜鉛、銅の順で反応性が低くなるが、鉄に鉛、マンガンまたは亜鉛が混入されると鉄の反応性が低くなり、また、鉛にマンガンまたは亜鉛を混入すると、鉛の反応性が低くなった。他の金属のマンガン、亜鉛、銅の組み合わせでは、金属単独の時の反応性と同じで、その順位は入れ替わることはなかった。反応生成物の分析結果から、特にマンガンを用いた場合に酸化反応や核置換反応が起きていると推察される結果を得た。

キーワード

生漆, ウルシオール, 金属粉末

1 緒 言

生漆は特定の金属に触れると黒っぽく着色する。なかには、塗り上がりの際の艶などにも大きく影響する場合がある。したがって、漆の精製工程中はもとより、保存中や、使用する道具類にも、このような金属類を使用することは出来ない。また、漆の発色に使用される顔料に含まれる微量金属成分が着色に影響を与え、見本より黒くなったりする場合がある。一方、黒漆は生漆に鉄粉または水酸化鉄等を加えて作られている^{3) 4) 5)}。このように、漆と金属類の相関関係を知ることは極めて重要であるにも拘らず、基礎的な研究はこれまで殆ど行われていない。そこで、著者等は既報で鉄、亜鉛及びマンガン粉末の生漆に対す

る反応性について⁶⁾、さらに、鉛及び銅粉末との反応性について²⁾報告した。また、生漆と金属粉末との反応生成物についても^{7) 8)}報告してきた。これら一連の報告のなかで、前報²⁾の混合金属粉末との反応では興味深い結果が得られた。たとえば、鉛の生漆への取り込みは、鉄が共存すると多くなるが、銅が共存すると少なくなる結果が得られた。以上のことから、本報では生漆に対する共存金属の影響について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

生漆は中国産(高岡市 大場商店)を使用した。金属粉末は鉄粉(関東化学, 90.0%), 鉛粉末(関東化学, 99.0%), マンガン粉末

(関東化学, 99.0%), 亜鉛粉末 (関東化学, 99.0%), 銅粉末 (Merk社, 99.7%) の市販品をそのままふるいにかけて, 粒子径 $38\mu\text{m}$ 以下の粒度のものを使用した。

2.2 実験方法

実験は既報⁶⁾と同様の方法で行った。50mlのナス型フラスコに生漆10gに対して金属粉末0.01mol (2種混合金属粉末の場合, それぞれ0.005mol)を加え, テフロン製攪拌羽根 (半月型, 長さ50mm)を使用し, モーターの一定速度で所定時間攪拌反応を行った。反応終了後, 反応物にアセトンを加え, アセトン可溶物を濃縮, 減圧乾燥したものを試料として分析した。後述の結果と考察の3.3, 3.4, 3.5, 3.6に示した試料の分析結果は全て攪拌時間3時間の反応生成物である。

2.3 金属の定量

既報⁶⁾と同様に, 2.2で調整した試料中の有機物を硝酸と過酸化水素水で分解除去した後, 後述の2.4に記載した機器を用いて金属量を測定した。

2.4 測定装置

核磁気共鳴装置はFT-NMR R-60H (日立製作所製)を, 赤外分光光度計はFT-IR4300 (島津製作所製)を用いた。金属の定量には, 島津原子吸光/フレイム分光光度計AA-680 (島津製作所製)を用いた。ゲルパーミエシオンクロマトグラフィー (以下GPCと略記)の高速液体クロマトグラフ装置はポンプL-6000 (日立製作所製)を, カラムにGL-A120 (日立化成工業製)を用い, 移動相にテトラヒドロフランを使用して測定した。

3 結果と考察

3.1 生漆と鉄, 鉛, マンガン, 亜鉛及び銅の各金属単独粉末との反応

生漆と鉄, 鉛, マンガン, 亜鉛及び銅の各

金属単独粉末との反応結果を図1に示す。縦軸は反応によって取り込まれた金属量をウルシオール当たり換算した値, 横軸は攪拌反応時間である。どの金属粉末も反応時間経過とともに取り込まれる金属量が増加している。また, 金属種による反応性は鉄, 鉛, マンガン, 亜鉛, 銅の順に低くなっている。

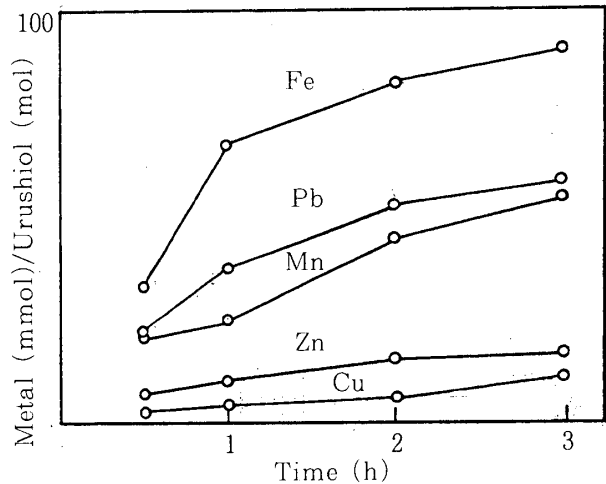


図1 生漆と鉄, 鉛, マンガン, 亜鉛, 銅の各金属単独粉末との反応

3.2 生漆と金属混合粉末との反応

生漆と2種混合金属粉末との反応結果を図2-図11に示す。鉄と鉛金属混合粉末の結果を図2に, 以下, 鉄とマンガン, 鉄と亜鉛, 鉄と銅, 鉛とマンガン, 鉛と亜鉛, 鉛と銅, マンガンと亜鉛, マンガンと銅, 及び亜鉛と銅の結果を図3から図11に示す。

図1の結果で, 反応性の高かった鉄に鉛,

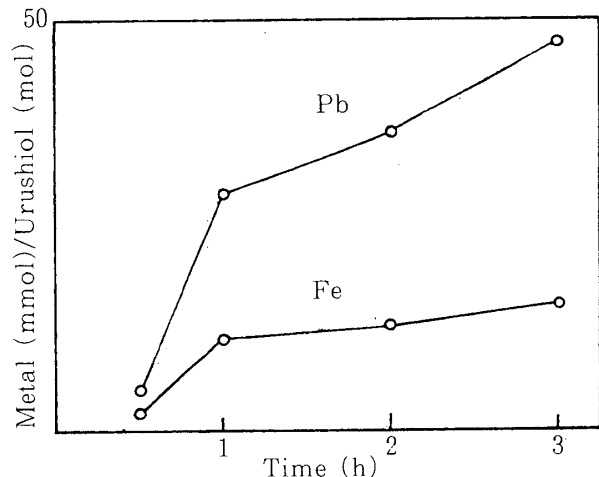


図2 生漆と鉄, 鉛金属混合粉末との反応

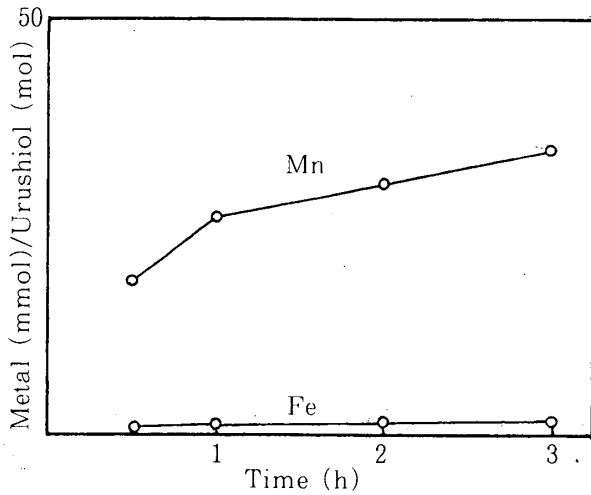


図3 生漆と鉄，マンガン金属混合粉末との反応

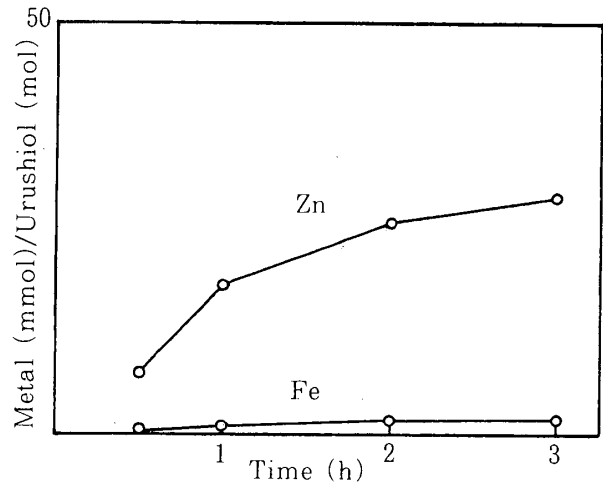


図4 生漆と鉄，亜鉛金属混合粉末との反応

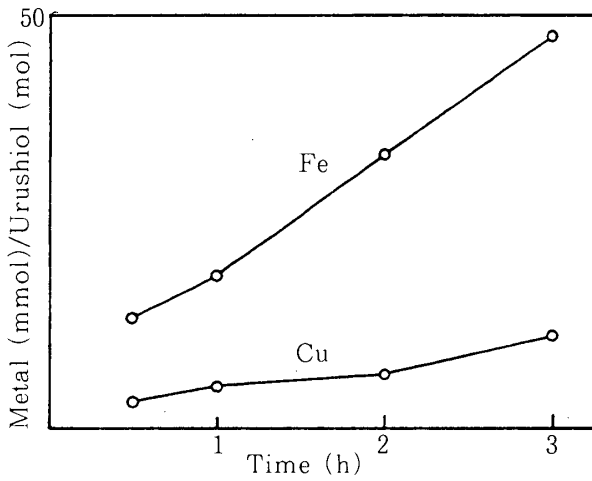


図5 生漆と鉄，銅金属混合粉末との反応

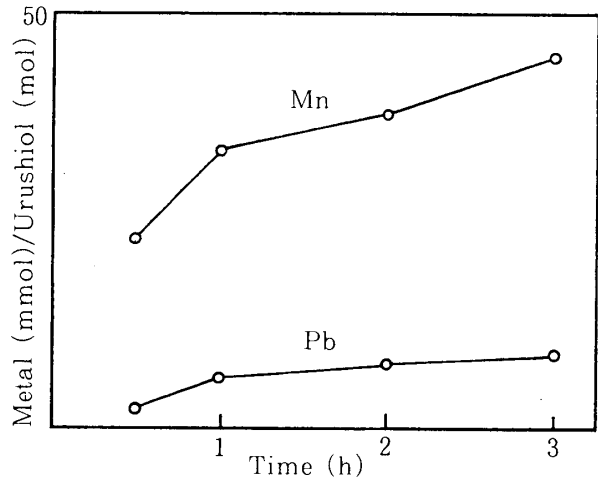


図6 生漆と鉛，マンガン金属混合粉末との反応

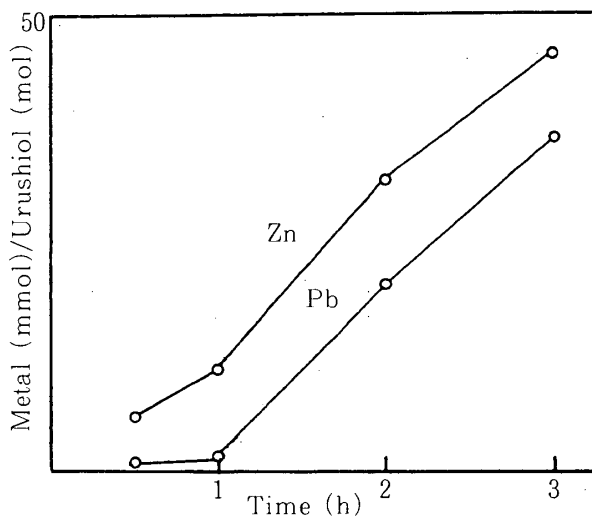


図7 生漆と鉛，亜鉛金属混合粉末との反応

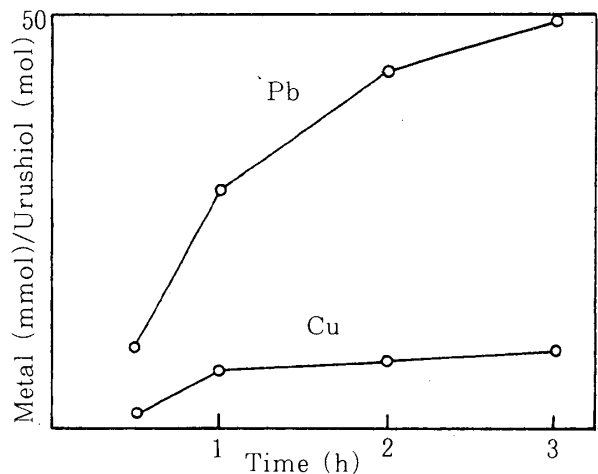


図8 生漆と鉛，銅金属混合粉末との反応

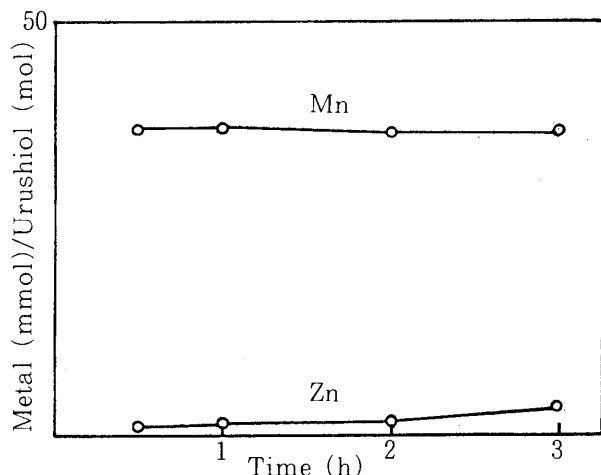


図9 生漆とマンガン，亜鉛金属混合粉末との反応

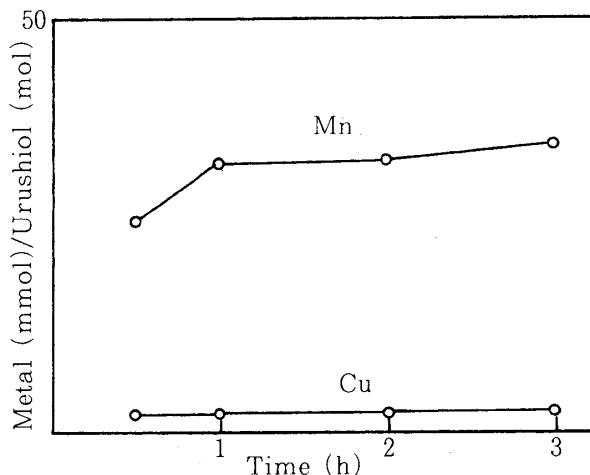


図10 生漆とマンガン，銅金属混合粉末との反応

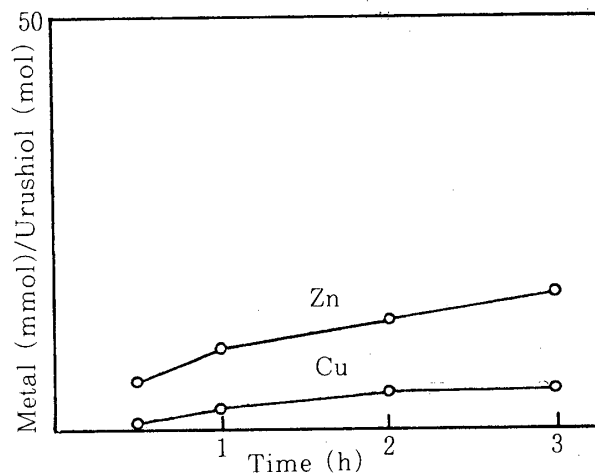


図11 生漆と亜鉛，銅金属混合粉末との反応

マンガン，または亜鉛が加わると，鉄の反応性は低くなり，これら3種の金属は鉄より反応性が高くなっていることが図2～図4の結果から明かである。

図1で鉄に次いで反応性の高かった鉛にマンガンや亜鉛を混合しても（図6と7），鉛の反応性が低くなり，他の金属の反応性が高くなっている。しかし，その他の金属の組み合わせでは，図5，8，9，10及び11に見られる如く，反応性の順位が入れ替わるほどの大きな変化は認められなかった。

以上のように，2種金属混合粉末の反応では，鉄と鉛，鉄とマンガン，鉄と亜鉛，鉛とマンガン，鉛と亜鉛の系で反応性が変わり，

単独反応の反応性と順序が逆転した。混合金属系のイオン化傾向の組み合わせを考えると，イオン化傾向の高いもの程反応性が高くなっている。しかし，鉄と鉛の系では，鉄がイオン化傾向が大きく，例外的な結果となった。

3.3 反応物のGPC分析

生漆と各種金属単独粉末との反応物のGPC分析の結果を図12に示す。図中の数字はGPC分析から求められた数平均分子量である。鉄との反応生成物の低分子量側の鋭い大きなピークはウルシオール単量体⁷⁾であるが，高分子量体のピークも存在することから，ウルシオール多量体も生成していると思われるが，数平均分子量が954であることから，高分子量体はまだ多量には生成していないものと思われる。数平均分子量は鉄，鉛及び亜鉛では950程度であり，その分子量分布図にも大きな差は認められないが，マンガンや銅では，高分子量側のピークが増加しており，数平均分子量は1100から1200付近と大きくなっている。

生漆と2種金属混合粉末との反応物のGPC分析の結果を図13に示す。鉄と鉛，マンガン，亜鉛または銅との結果を比較すると，鉄とマンガンとの反応物以外はピークの形状はほぼ似通っており，数平均分子量も1000から1200程度であり，各種金属単独の反応結果より幾

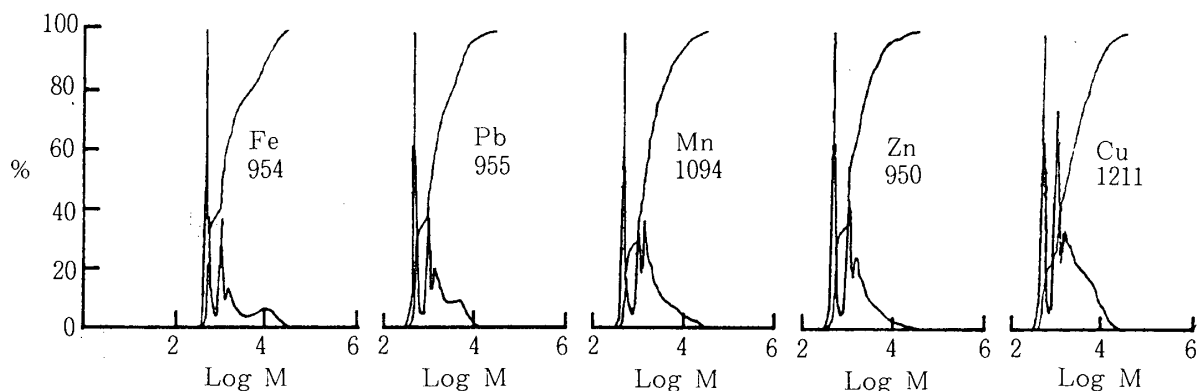


図12 生漆と各種金属単独粉末との反応物の GPC 分析

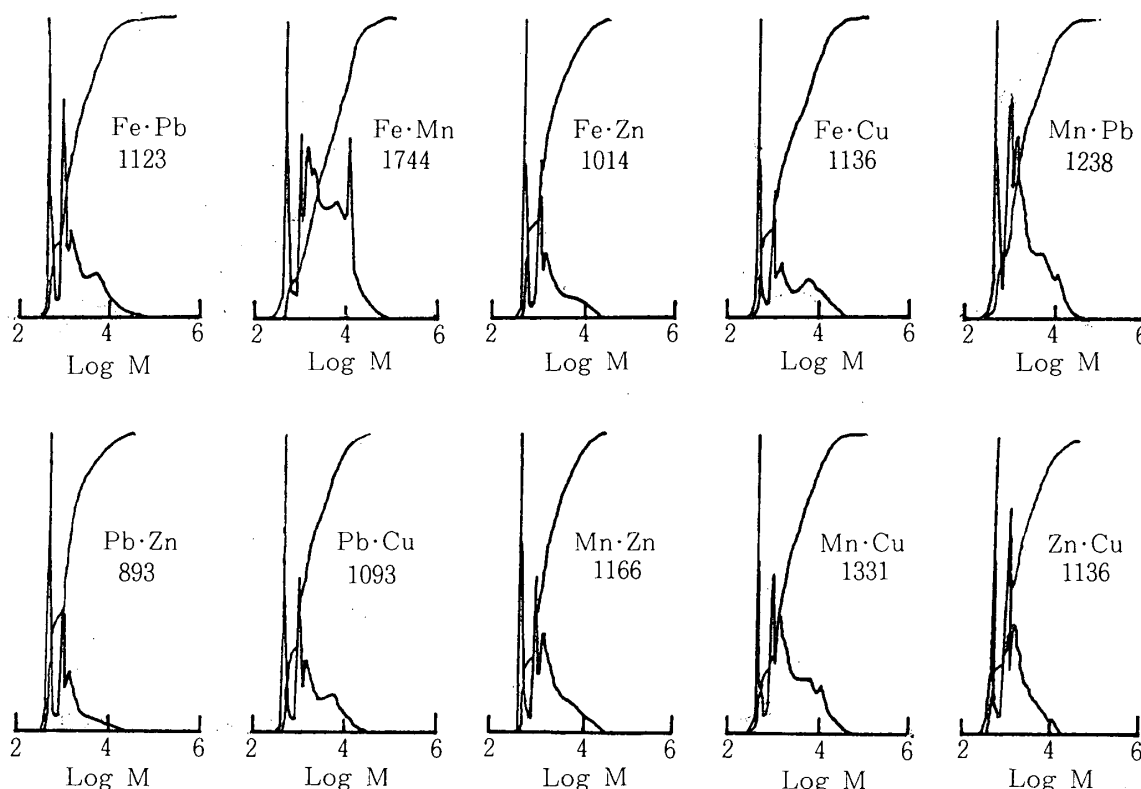


図13 生漆と2種金属混合粉末との反応物の GPC 分析

分子量が高い程度であるが、鉄とマンガンではピーク形態も異なり、高分子量側のピーク面積が増加し、数平均分子量も1744と増加している。鉛とマンガン、亜鉛または銅との結果でも、マンガンとの反応物の高分子量側のピークがやや大きく、マンガン、銅、亜鉛の順序で数平均分子量が小さくなっている。ここでも、マンガンが共存する場合には、鉄との共存の場合ほど顕著でないが、数平均分子量の増加が認められる。マンガンと亜鉛または銅との結果では、銅、亜鉛の順で数平均

分子量が小さくなっている。亜鉛と銅との数平均分子量は1100程度であり、大きな特徴は認められなかった。

以上、混合系では金属単独使用より数平均分子量が増加する傾向があるが、マンガンが共存する場合、特に増加が顕著であった。しかし、亜鉛が共存する場合、数平均分子量の増加をおさえている傾向が認められる。

3.4 反応物のIRスペクトル

生漆と各種金属単独粉末との反応物のIR

スペクトルの結果を図14に示す。これらの金属のなかではマンガンとの反応物の変化が大きく、酸化反応⁹⁾の存在を示す 1500cm^{-1} の吸収が大きくなり、 1700 、 1260 及び 1200cm^{-1} にも新しい吸収が認められる。

図15, 16には生漆と2種金属混合粉末との反応物のIRスペクトルを示す。鉄と鉛、マンガン、亜鉛または銅との反応物のIRスペ

クトルには、図14の結果と同様に、マンガンが共存する反応物にのみ 1500cm^{-1} の吸収が大きくなり、 1700 、 1260 及び 1200cm^{-1} の吸収が新しく認められる。鉛とマンガン、マンガンと亜鉛の結果にも共通する傾向が認められた。なお、 1700cm^{-1} の吸収は、鉄と鉛、鉄と銅との反応生成物にも認められており、

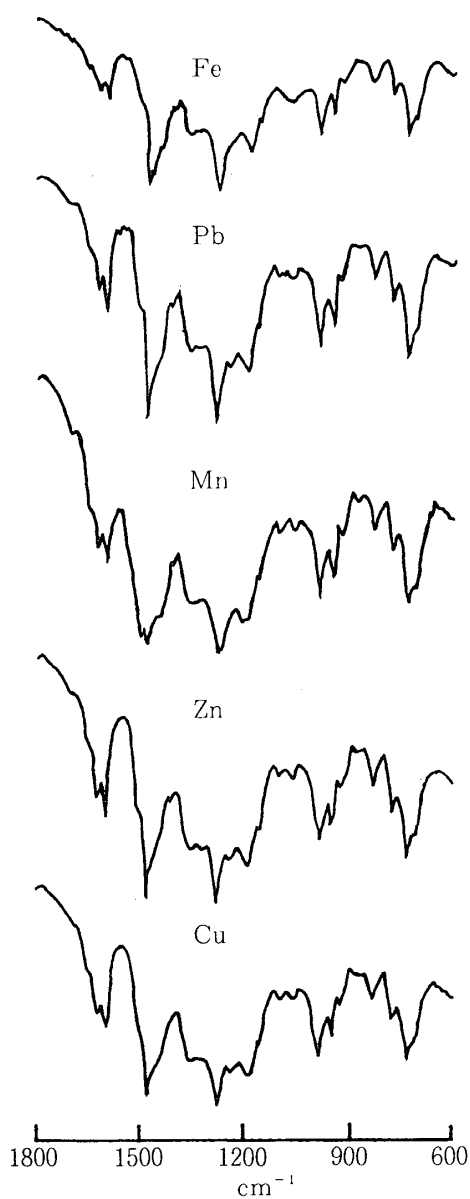


図14 生漆と各種金属単独粉末との反応物のIRスペクトル

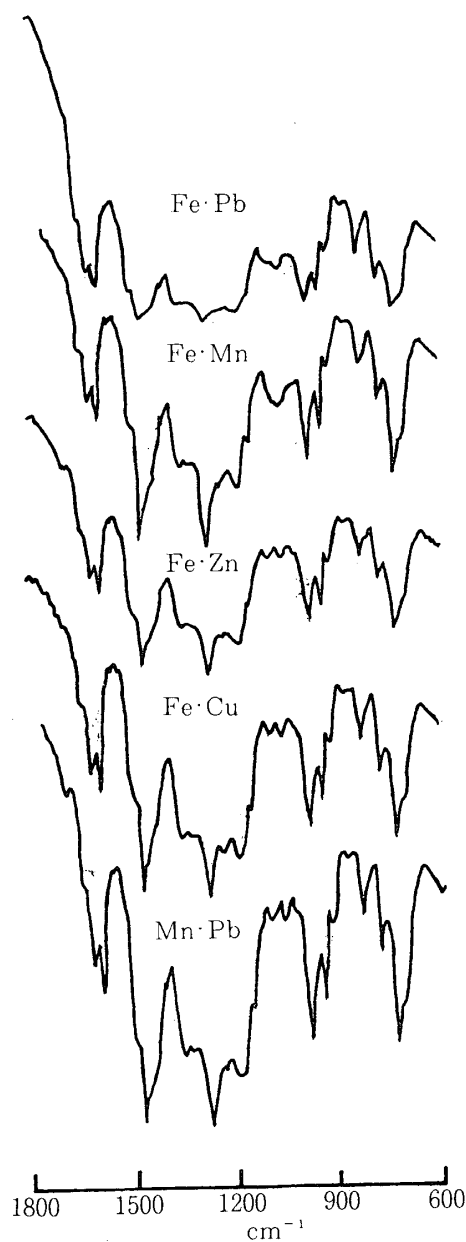


図15 生漆と2種金属混合粉末との反応物のIRスペクトル

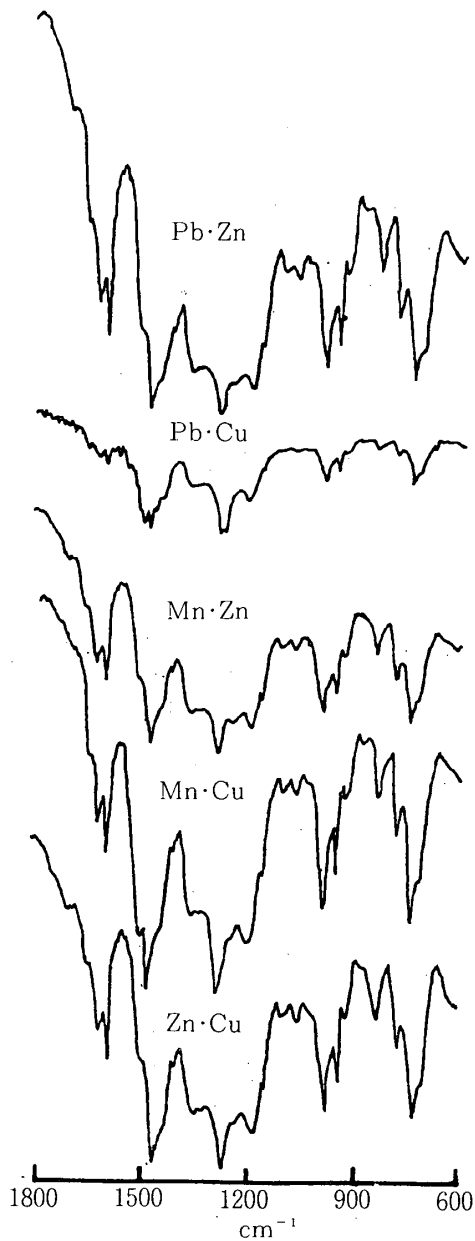


図16 生漆と2種金属混合粉末との反応物のIRのスペクトル

これらの系でも酸化反応が新しく起きていることを示す結果を得た。

3.5 反応物の¹H-NMRスペクトル

図17には生漆及び生漆と各種金属単独粉末との反応物の¹H-NMRスペクトルを示す。生漆のみの反応生成物には、5.0ppm-6.2ppm

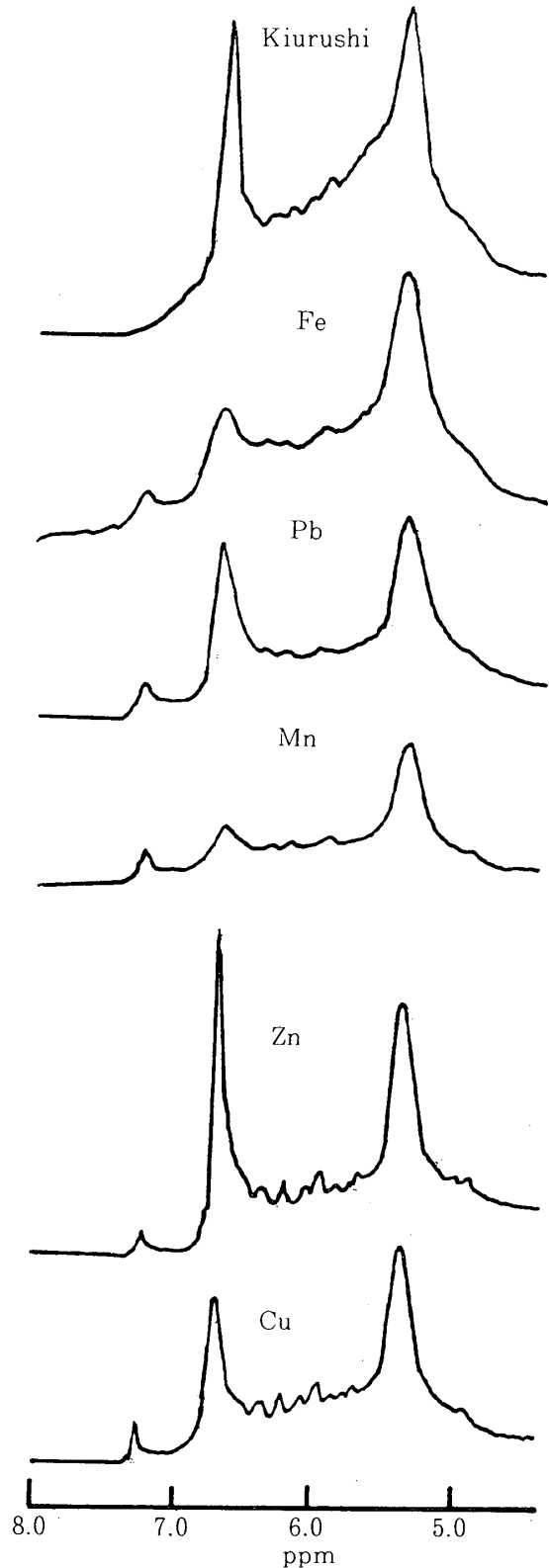


図17 生漆と各種金属単独粉末との反応物の¹H-NMRスペクトル

に不飽和アルケンの吸収が、6.7ppm付近にはベンゼン骨格の吸収¹⁰⁾が認められる。しかし、金属が加えられた反応物では、これらの吸収の増減の他に、新しく7.2ppm付近に

ジベンゾフラン骨格と思われる吸収¹⁰⁾が認められる。なかでもマンガンを使用した場合、6.7ppm付近の吸収がより小さくなっており、

ベンゼン核置換反応が起きていることを示す結果を得た。

図18には生漆と2種金属混合粉末との反応

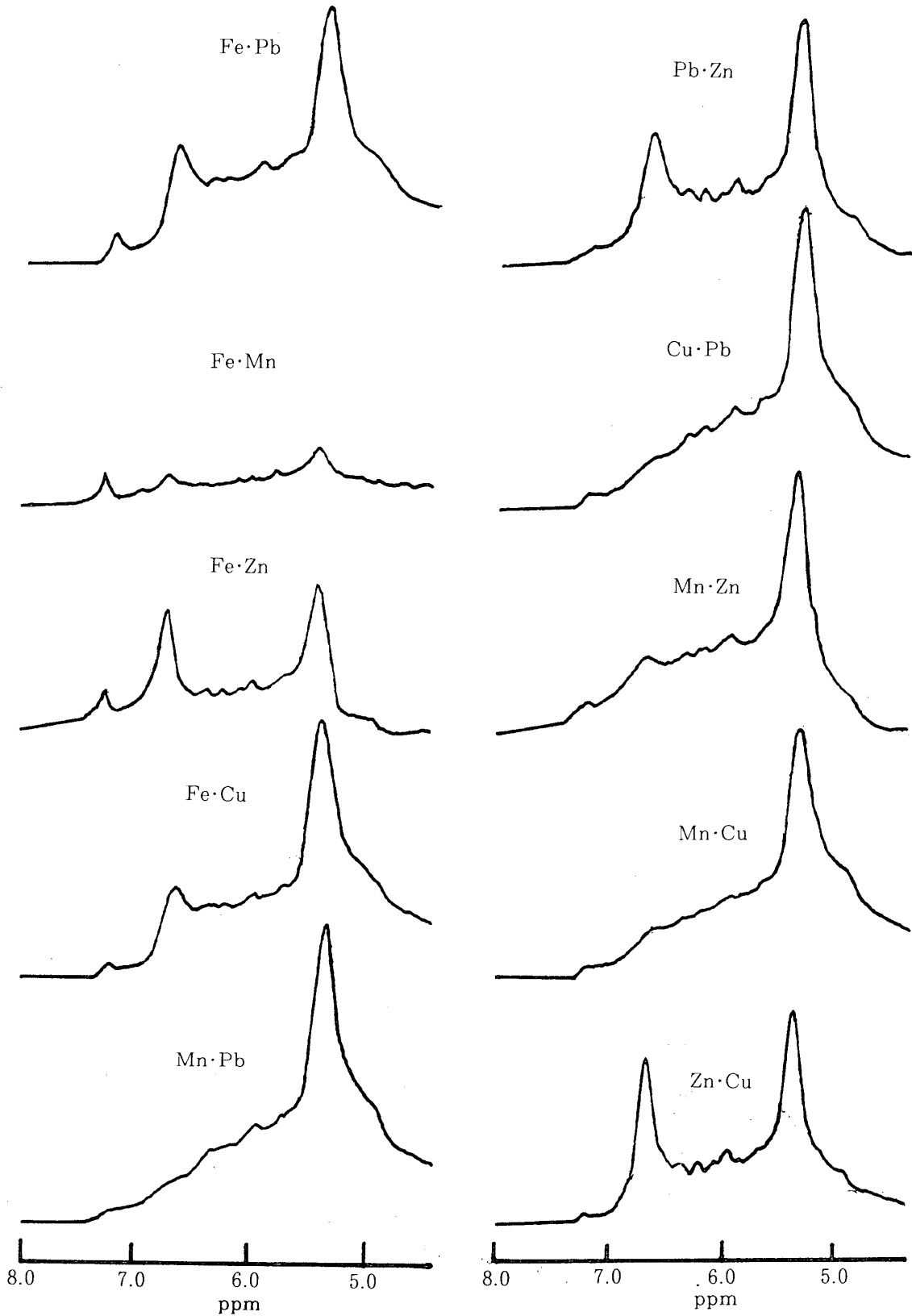


図18 生漆と2種金属混合粉末との反応物の¹H-NMRスペクトル

物の¹H-NMRスペクトルを示す。鉄とマンガン、鉛とマンガン、マンガンと亜鉛、マンガンと銅との反応物には、いずれも6.7ppm付近の吸収スペクトルが相対的に小さくなっており、ベンゼン核置換反応の存在を示す結果を得た。

3.6 反応物の¹³C-NMRスペクトル

図19には生漆のみ、及び生漆とマンガン、2種金属混合系の代表的な例として生漆に鉛とマンガンを加えた反応系の反応物の¹³C-NMRスペクトルを示す。生漆のみの反応物には原料ウルシオール¹¹⁾のスペクトルと類似したスペクトルを示したが、マンガンが加った2種金属混合系では相手金属の種類に関係なく図19に示すように、112及び119、121、143ppm付近のベンゼン骨格炭素の吸収¹²⁾が消え、ベンゼン核に反応が起きていることを

示す結果を得た。この結果は既報⁶⁾の静置反応の結果とも一致する結果であった。

3.7 まとめ

生漆と金属単独粉末との反応では、金属種の反応性は鉄、鉛、マンガン、亜鉛、銅の順で低くなった。鉄、マンガン、亜鉛の反応性の順は既報⁶⁾の攪拌反応の順序と一致した。生漆と2種金属混合粉末との反応では、鉄と鉛、鉄とマンガン、鉄と亜鉛、鉛とマンガン、鉛と亜鉛の系で反応性が変わり、単独反応の反応性と順序が逆転した。鉄と鉛の結果以外はイオン化傾向の高いもの程反応性が高くなっている。また、金属類の生漆の高分子化に与える影響はマンガンが他の金属より大きく、酸化反応や核置換反応も存在することを示す結果を得た。

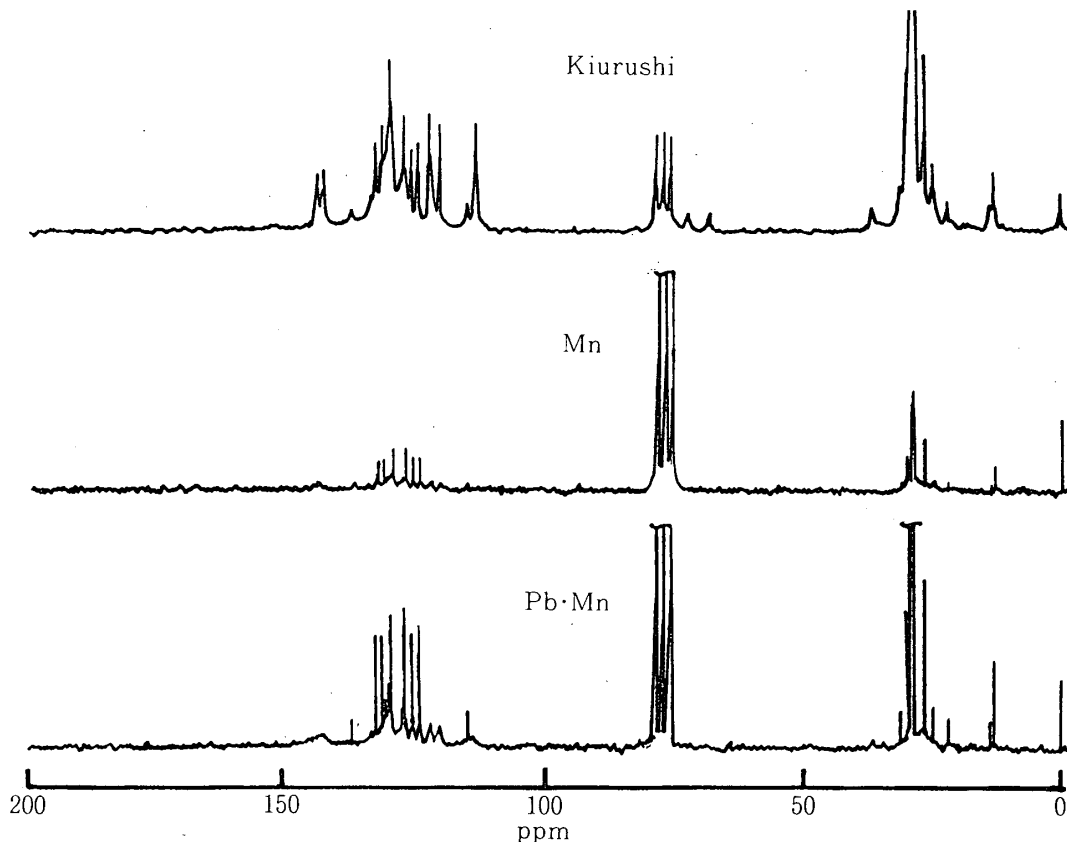


図19 生漆単独、及び生漆とマンガン単独、生漆と鉛、マンガン金属混合粉末との反応物の¹³C-NMRスペクトル

引用文献・脚注

- 1) この報文を“機能性漆の開発研究(第8報)”とする。
- 2) 前報(第7報), 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆と鉛及び銅粉末との反応”, 高岡短期大学紀要, 6, 11-21 (1995).
- 3) 丸山高志: 日本漆工(日本の漆工 其の一 材料と用具), 日本漆工協会, 1987, p20.
- 4) 沢口悟一: 日本漆工の研究, 美術出版社, 1972, pp.144-145.
- 5) 永瀬喜助: 漆の本(天然漆の魅力を探る), 研究社, 1986, pp.165-167.
- 6) 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆と金属粉末との反応”, 高岡短期大学紀要, 3, 1-10, (1992).
- 7) 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆と金属粉末との反応生成物”, 高岡短期大学紀要, 4, 10-112 (1993).
- 8) 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆と金属粉末との反応生成物の液体クロマトグラフ/質量分析による分子構造について”, 高岡短期大学紀要, 5, 1-9 (1994).
- 9) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill著, 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修訳: 有機化合物のスペクトルによる同定法 -MS, IR, NMR, UVの併用-第4版, 東京化学同人, 1983, pp.90-167.
- 10) R. Oshima, Y. Yamauchi, and J. Kumanotani: “Enzymic Oxidative Coupling of Urushiol in Sap of Lac Tree, *Rhus vernicifera*”, *J. Org. Chem.*, 50, 2613-2621 (1985).
- 11) 蜷川 彰, 畑 篤: “焼漆塗膜の硬化過程と温度およびラッカーゼの影響”, 高岡短期大学紀要, 2, 13-24 (1990).
- 12) M. A. ElSohly, P. D. Adawadkar, C. -Y. Ma, and C. E. Turner: “Separation and Characterozation of Poison Ivy and Poison Oak Urushiol Componentes”, *J. Natural Products*, 45, 532-538 (1982).

謝 辞

本研究は平成7年度文部省科学研究費補助金, 一般研究(C)の助成により行った。厚くお礼申し上げます。

Reaction of the Sap of the Lacquer Tree (Kiurushi) with Mixed Metallic Powders¹⁾

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA²⁾

(Received October 31, 1995)

ABSTRACT

The sap of the lacquer tree (kiurushi), in contact with certain metallic materials, becomes colored. In this paper, the stirring reactions of the kiurushi with five kinds of metallic powders of iron, lead, manganese, zinc, and copper, and with the two kinds of the mixed powders of the above metals were carried out. The reactivity was determined by the measurement of metallic components in the acetone soluble parts of the reaction products. The reactivity decreased in the order of iron, lead, manganese, zinc, and copper. In the case of the mixtures of iron with lead, or manganese and zinc, the reactivity of iron decreased. Equally, in the case of the mixtures of lead with manganese, or zinc, the reactivity of lead decreased. The reactivity of the combinations of other metallic powders was consistent with the order observed above. The oxidative reactions and nucleophilic substitution reactions were recognized in the reaction products containing manganese.

KEY WORDS

Sap of lacquer tree (kiurushi), Urushiol, Metallic powder

1) "Fine japan 8"

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College; Futagami-machi, Takaoka, Toyama 933