

量子ビームによる漆のナノ構造解析

南川 卓也
Nankawa Takuya

1. はじめに

漆は縄文時代から利用され、100年以上も安定に存在できることが知られている優れた塗料である。漆液は元々茶色であるが、様々な色の漆塗りが知られている。それらの中でも「漆黒」と表現される黒漆は、非常に美しい芸術品を作る装飾塗料として古来から利用されてきた。

漆を黒く着色する手法として、いくつかの方法がある。特に漆に微量の鉄イオンを加えて作る黒漆は、光沢があり非常に美しいことが知られている。しかし、このような色の変化がなぜ発生するのかは、生漆や黒漆のマイクロ構造や反応が詳しく知られていないため、不明である。

生漆の組成は水分量に依存して多少増減するが、水（～30%）、脂質のウルシオール（～65%、**図1**）、多糖類（～7%）、糖タンパク質（～5%）、ラッカー

ゼ酵素（～0.1%）から構成されている。この漆を塗って乾燥することで、漆塗膜が完成する。

伝統的に漆塗膜が用いられてきた一方で、漆塗膜の構造を調べることは非常に困難である。その主な理由は、漆は混合物であるのに加え、成膜時に酸化されて二重結合の位置が変化しながら重合する。この結果、漆膜は非常に複雑な混合物として存在し、従来の有機分子の分析手法を適用するのが困難である。そこで筆者らは、生漆膜及び黒漆膜について、量子ビームを用いて漆膜の構造を解析することにした。

2. 量子ビームによる漆のナノ構造解析

まず、骨董品や既製品から採取した黒漆膜を発煙硝酸で分解することで黒漆膜中に含まれる鉄の量が約0.3%であることを明らかにした。0.3%は非常に微量であるため、一般的な分析機器では検出が困難である。また、0.3%という非常に微量な鉄でなぜ黒色が発現するのか、ますます謎が深まった。本研究では、同じ漆液を使って生漆と約0.3%程度鉄を含有した黒漆膜を作成し、黒漆膜の中の鉄について分析を行った。比較として生漆膜も作製して分析した。

黒漆膜に含まれるごく微量の鉄の化学状態を明らかにするために、SPring-8に設置されているビームライン（BL14B1）にて測定を行った。なお、測定にはX線吸収端近傍構造（X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES）法及び広域X線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure:

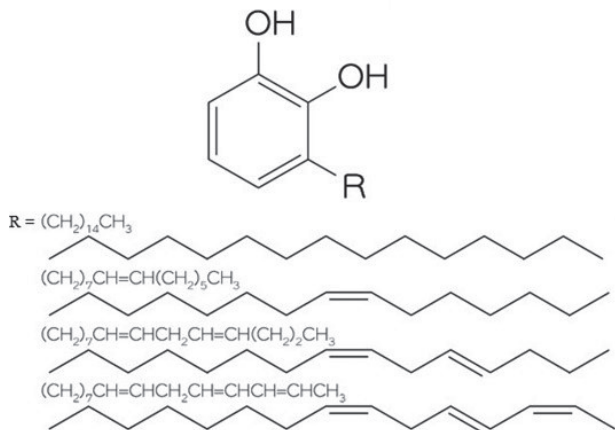


図1 ウルシオールの構造

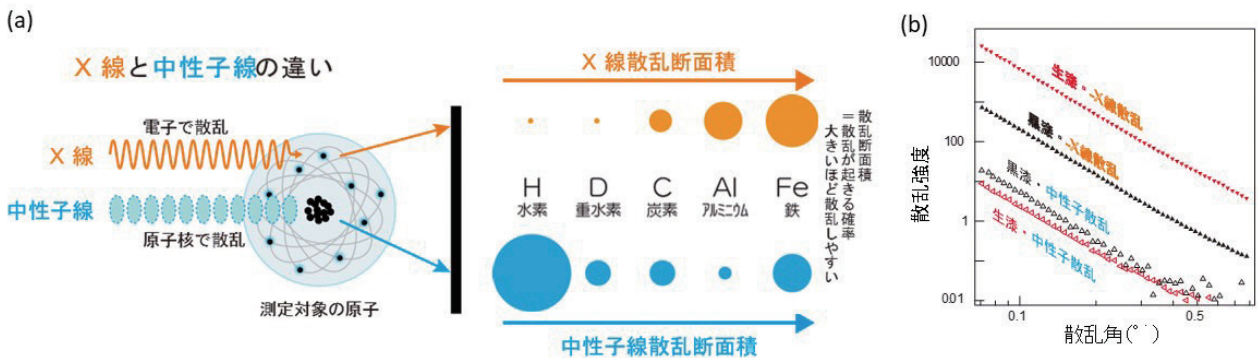


図2 (a) SANS法及びSAXS法におけるX線と中性子線散乱の違い (b) SANS及びSAXSスペクトル

EXAFS)法を用いた。X線を鉄イオンに当てて吸収の様子を測定することで、それぞれ鉄の価数及び鉄近傍の構造を観察することができる。これらの方法により、漆膜中の微量の鉄イオン状態を捉えた。XANES測定により、黒漆中では、最初に加えた鉄の価数に関わらずすべて3価(Fe^{3+})として存在することが分かった。また、EXAFSの結果を解析し、 Fe^{3+} の周辺酸素原子との平均距離が 1.5\AA (オングストローム)及び 2.2\AA であることが観測され、鉄原子とウルシオールが化合物を形成していることが明らかになった。しかし、含まれる鉄の量や状態から、鉄だけでは、黒漆が黒く見えるほど十分に光を吸収できないことも分かった。

このため、漆自体の構造が黒色を発現する原因と考えられる。黒漆膜のナノ構造を観察する手法として、X線小角散乱(Small Angle X-ray Scattering: SAXS)法及び中性子小角散乱(Small Angle Neutron Scattering: SANS)法を用いた(図2(a))。X線は元素中の電子によって散乱されるのに対して、中性子線は元素の原子核によって散乱される。それぞれの散乱の性質の差を利用することで黒漆膜中の散乱体の組成を分析した。X線及び中性子線をそれぞれ漆膜に照射し、そこから散乱されたビームの強度比を解析した。結果、生漆膜は中性子よりもX線を非常に強く散乱した(図2(b))。生漆膜と黒漆膜から散乱されたX線及び中性子線の強度比($I_{\text{SAXS}}/I_{\text{SANS}}$)を計算すると、それぞれ2687及び40となり、生漆は黒漆より非常に大きな値となった。この結果は、生漆膜と黒漆膜に含まれるナノ構造の組成が全く異なることを示している。この結果から各元素の散乱強度の理論値をもとに計算したところ、生漆膜では

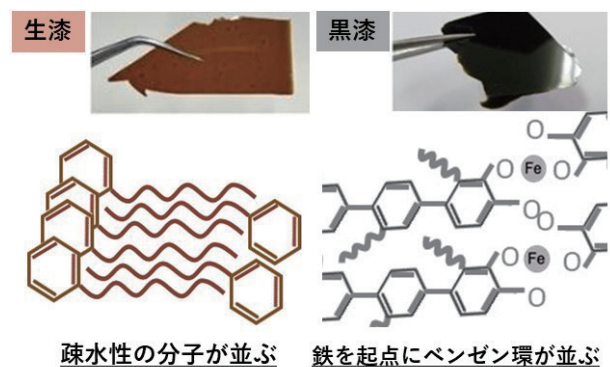


図3 生漆と黒漆のナノ構造の違い

ウルシオールのアルキル鎖が配列していることが示唆された(図3)。一方、黒漆膜では鉄イオン又はウルシオールのベンゼン環の部位が配列していることが示唆された。様々な過去の研究により、ベンゼン環部分の酸化重合による π 共役系の延長により黒色が発現することが知られており、黒漆においても π 共役系の延長が黒色発現のメカニズムであることが分かった。

3. まとめ

量子ビームの利点を活用することで、謎であった漆膜の構造が非破壊で解析可能であることが示された。今後は、漆の優れた物性がどのような構造から発現しているのかを明らかにすることで、自然に優しい次世代材料の開発が期待できる。

((国研)日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所 プロモーション・オフィス)