



黒漆中に含まれる鉄の状態解析

関根由莉奈¹, 南川卓也¹, 神谷嘉美², 本多貴之³

1 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構,

2 金沢大学人間社会研究域附属国際文化資源学術研究センター, 3 明治大学応用化学科

ウルシオール、黒漆、鉄イオン

1. 背景と研究目的

漆は高い耐水性や耐薬品性などの特徴を持つ天然高分子化合物であり、古来より黒や朱等の色合いがよく用いられる。黒漆は、漆に鉄を添加する製法が伝統的に知られているが、その反応メカニズムは、現代でもほとんど解明されていない。本研究では、漆に価数の異なる鉄を添加するなどして、漆（主成分：ウルシオール）中で鉄がどのような働きを行っているかを明らかにする。得られた知見は、黒漆の製造法の最適化や、文化財等に現存する漆の製法分析などに用いる。

2. 実験内容

生漆に対して、0.3%又は2%のFe(II)SO₄またはFe(III)Cl₃を加え、これらを3時間130℃で加熱したもの、および加熱せずに乾燥した黒漆膜をそれぞれ用意した。これらのサンプルを用いて、鉄添加時の鉄の価数（2価と3価）の違いや加熱の有無、また加えた鉄の量（0.3%と2%）によって、漆の中での鉄の状態がどのように変化するかを、鉄のEXAFSスペクトルから観測した。

3. 結果および考察

生漆に対して、0.3%又は2%のFe(II)SO₄またはFe(III)Cl₃を加えた場合を比較すると、鉄のEXAFSスペクトルには大きな違いはなかった。これは、生漆に加えた鉄の価数（2価または3価）によって、黒漆中の鉄の状態が大きく変わらないことを示している。つまり、漆中での鉄の状態は加えた時点での鉄自身の価数によらず、系内に大量に存在しているウルシオール等の酸化還元状態等によって決まると考えられる。生漆に対して、①0.3% Fe(III)Cl₃を加えて室温乾燥した場合、②0.3% Fe(III)Cl₃を加えて加熱した場合、③2% Fe(III)Cl₃を加えて加熱した場合のEXAFSスペクトルをFig.1に示す。これらのうち、③は、Fe(III)Cl₃のスペクトルと酷似している。これに比べて、②は③に比べると鉄2価に近く、また①は、単体の鉄イオンとは全く異なるスペクトルとなった。以上のことから、鉄が漆中に存在するウルシオールとScheme 1のように反応すると推測される。ウルシオールと鉄イオンが反応すると、①のように単体の鉄イオンとは異なる、鉄-ウルシオール錯体を形成する(scheme 1左)。この状態で、加熱や、鉄の濃度が上がるほど、鉄を介してウルシオールの酸化が加速すると考えられる。ウルシオールを十分に酸化重合させた鉄は、キノン型となったウルシオールに配位力がないため、ウルシオールとの結合が切れ、③ではFeCl₃と同じスペクトルになる(scheme 1右)。②はこの中間の状態と考えられる。今後は、実際に使用されている漆材料における構造物性を調べる計画である。

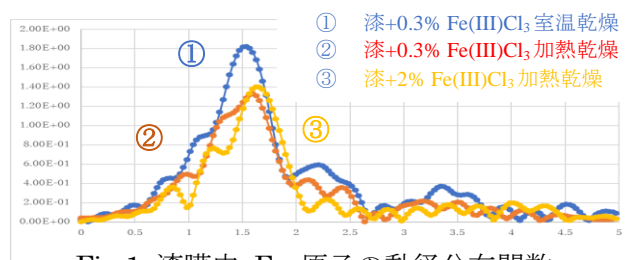
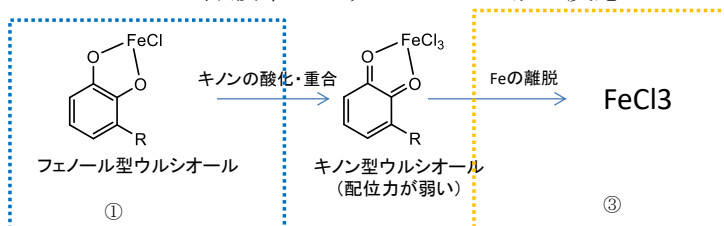


Fig.1 漆膜中 Fe 原子の動径分布関数

Scheme.1 漆膜中でのウルシオール鉄の反応



ウルシオールとの結合が切れ、③ではFeCl₃と同じスペクトルになる(scheme 1右)。②はこの中間の状態と考えられる。今後は、実際に使用されている漆材料における構造物性を調べる計画である。