

漆黒の闇」に潜む謎を量子ビームで解明

縄文時代から始まった「漆技術」を最先端活用へ

漆は非常に安定なため、従来の測定手法では分析が極めて困難
 →黒漆が黒色になるメカニズムも、黒漆膜の内部構造も
 現代まで解明がされていない

物質を透過する力に優れた放射光や中性子線、X線を利用
 →黒漆に含まれる鉄の濃度
 黒漆に含まれる鉄の化学状態
 黒漆膜・生漆膜のナノ構造とその違い
 の解析に成功

鉄イオンにより漆成分の化学反応（ウルシオールとの重合）が促進
 →できた構造が黒漆の「漆黒」の原因

未解明だった黒漆誕生の歴史の解明
 重要文化財等、漆を使った資料の解析に因る歴史の謎の解明
 漆の構造を応用した新たな機能性材料の開発

漆とは？
 天然素材！
 約7,200年前！
 縄文時代の遺跡から漆塗りの土器が見つかる
 身近！
 生活用品、儀式の装飾など、身の回りで多く利用されている。

古より伝わるスーパー SDGs 塗料

漆黒の黒漆と「闇」に潜む謎
 生漆 茶褐色
 漆+鉄の化学反応
 光沢や透明感のある美しい黒色
 鉄と漆の反応でのみ作製可能
 「漆黒」闇を表す言葉のように漆の黒は美しい
 古代から甲冑や装飾品に利用されてきている
 でもいつから使われているのか詳細な時代は不明
 生漆に試薬や顔料を添加することで多様な色の漆を作ることができる
 炭やカーボンを添加することで黒色を作ることができるが、不透明でマットな黒色にしかない
 「漆黒の闇」に潜む謎
 「漆+鉄」で、なぜ美しい黒色になるのか、黒漆がどんな構造をしているのか、現代でも明らかにされていない
 ・漆の成分が安定なため、分解等による観測が困難
 ・漆の黒色が可視光を吸収するため、光による観測が困難

漆の化学と黒漆
 これまでに分かっている漆の化学的側面
 漆の成分
 ●ウルシオール（～65%）：主成分
 ●水（～30%）
 ●多糖（～7%）
 ●タンパク質（～5%）
 ●酵素（～0.1%）：ラッカーゼ
 フェノール酸化酵素の一種
 ○ウルシオールがラッカーゼにより酸化されることで生漆は膜を形成する
 ○ウルシオールに極微量の鉄イオンを加えると黒色になる

「黒漆」に潜む謎
 ① どのぐらいの量の鉄の添加で漆は黒くなるのか？
 ② なぜ極微量の鉄で漆が黒くなるのか？
 ③ 黒漆と生漆とで構造の違いはあるのか？
 ④ 黒漆は生漆と比べて光で劣化しやすいのはなぜか？

黒漆中の鉄濃度
 用意するもの
 黒漆のサンプル3種
 比較対照の生漆1種
 黒漆 O1
 黒漆 O2
 黒漆 O3
 生漆
 ガラスに塗布
 乾燥・剥離
 硝酸に溶解
 濃度測定
 濃度測定手法
 誘導結合プラズマ発光分光分析
 プラズマ中で試料をイオン化し発光
 高周波電源
 プラズマガス
 分光器
 発光を分析
 鉄の濃度を分析
 測定結果

サンプル	鉄濃度 (重量%)
黒漆 O1	0.341
黒漆 O2	0.203
黒漆 O3	0.210
生漆	ND (<0.005)

 黒漆に含まれる鉄の濃度：約 0.2 ～ 0.3%であることを解明！

世界最高性能の分析装置と最先端の分析技術で黒漆の謎に挑む
 大型放射光施設 Spring-8
 大強度陽子加速器施設 J-PARC
 放射光X線：光とほぼ同じ速度まで加速した電子から発生
 微量な成分分析や構造解析が可能
 中性子線：光速の97%まで加速した陽子を水銀標的にぶつけることで発生
 高い透過力で物質の構造解析が可能
 黒漆に含まれる微量の鉄の存在状態をとらえることができる
 黒漆内部の構造を詳しく「観る」ことができる
 赤外線を使用した最新の分析技術も導入
 黒漆内部での分子の動きや結合様式をとらえることができる

測定用サンプルと実験の概要
 生漆
 黒漆
 熱硬化黒漆
 UV照射黒漆
 酸化鉄(FeCl₃)を添加
 自然乾燥
 熱で硬化
 自然乾燥後にUV照射
 性質の異なる量子ビームを照射
 非破壊で黒漆を分析
 中性子線
 X線
 黒漆中の鉄を検出して分析
 黒漆中のナノ構造を分析

黒漆中の微量の鉄：X線による鉄の存在状態の解析
 超微量な黒漆中の鉄のシグナルの測定に成功
 XANES測定
 鉄原子の化学状態を分析する手法
 グラフの波形から鉄の価数を判別
 Fe³⁺として存在
 EXAFS測定
 鉄原子近隣の局所的な構造や化学状態を分析する手法
 Feの隣には酸素原子“O”が存在
 ウルシオールと鉄の反応物の構造を解明

黒漆中のナノ構造① 熱や光の影響：X線と赤外線による解析
 X線
 赤外線
 熱硬化黒漆
 UV照射黒漆
 強度を示すシグナルを観測
 黒漆中にナノ構造あり
 加熱試料のみがわずかに強い強度を示す
 加熱による構造変化か？
 約25nmのナノ粒子を形成していることを解明
 UV照射試料で顕著な赤外吸収
 新たな結合が生じている
 この結合にウルシオール中のベンゼン環が使われる
 黒色の褪色

鉄-ウルシオール重合体中の二重結合とウルシオールの長鎖炭化水素の二重結合が光反応で結合していることを解明
 光反応=物質が光を吸収して化学反応を起こす現象
 二重結合が分子全体に広がっている
 分子全体に電子軌道のπ共役系が形成されている
 可視光を吸収し、黒色になる
 二重結合の広がり方が光反応で切断される
 π共役系が切断される
 可視光の吸収がでなくなる
 褪色

まとめ
 黒漆
 熱硬化黒漆
 ナノ粒子形成
 UV照射
 UV照射黒漆
 ウルシオール中のベンゼン環を使用して新しい結合を形成
 褪色
 加熱などの黒漆の処理の方法や光劣化を評価する手法を確立！
 →黒漆の歴史的資料の作成過程などの解明につながる！

黒漆中のナノ構造② 黒漆と生漆の違い：X線と中性子線による解析
 X線と中性子線の違い
 X線散乱断面積
 中性子線散乱断面積
 X線と中性子線では、原子に対する性質が異なる
 黒漆と生漆は色は異なるが、ナノ構造はほぼ同じサイズ
 この差は何に起因するのか？
 X線と中性子線の散乱性能の違いを利用して、黒漆と生漆のナノ構造中の“構成成分”の差を探る

生漆のナノ構造
 長鎖炭化水素が並んで構造化している
 黒漆のナノ構造
 鉄を0.3%添加
 鉄によりベンゼン環部分の重合が進行
 重合が進行具合により様々な可視光を吸収 →黒色に
 生漆と黒漆の“違い”を評価する手法を確立！
 →劣化して褪色した歴史的資料の黒漆も評価可能に！

「漆黒の闇」に潜む黒漆の謎はどこまで解けたか
 「黒漆」の謎の解明
 ① どのぐらいの量の鉄の添加で漆は黒くなるのか？
 → 0.2～0.3% 非常に少量
 ② なぜ極微量の鉄で漆が黒くなるのか？
 → 漆の成分（ウルシオール）に結合した鉄が自己触媒的にたたくことで、ウルシオールの重合が進行する。
 重合したウルシオールのベンゼン環部分が可視光を吸収し、黒く見える。
 ③ 生漆と黒漆で構造の違いはあるのか？
 → 全く異なる構造を解明した。
 生漆：長鎖炭化水素が並んで構造化
 黒漆：ベンゼン環部分の重合
 ④ 黒漆は生漆と比べて光で劣化しやすいのはなぜか？
 → 光照射することで、黒漆中では架橋反応が起こる。
 その際、黒漆の黒色に関与しているベンゼン環の部分の二重結合が架橋反応に使用され、二重結合が切れてしまうため、可視光が吸収されなくなり、黒色が落ちると考えられる。

様々な量子ビームによる解析を組み合わせることで、「漆黒の闇」に潜む謎を解明！
 漆には、まだ解明されていない謎が存在する。
 漆の作成方法にも知られていない技法があるものと考えられている。
 様々な漆を、様々な量子ビームで分析することで、新たな知見につながると考えられる。

新材料の開発にむけて
 近年は、さまざまな生体材料をベースにした、新規機能性材料が開発されている。
 ○今回、黒漆の「漆黒」は鉄を含むポリマー由来であることを解明した。
 生体由来の鉄を含むポリマーとしては、木材の接着にかかわる分子や、ムール貝の強固な接着にかかわる分子などがある。
 ○ウルシオールには様々な特異な物性があり、接着剤や抗菌性コーティング、触媒やオイル分離材料などの材料開発に利用されている。
 これらの物性の発現機構には未解明な領域が多いので、分子の構造を分析していくことで、新規機能性材料の開発につなげていく。

黒漆の光劣化と歴史遺産
 鉄を加える黒漆の製法技術
 詳細な起源は不明
 江戸時代に始まった説
 一鐵などの塗装に使用したのであれば、
 戦国時代には既に黒漆が存在した可能性も…
 黒漆が太陽光で褪色
 もとの黒漆の黒色
 例：褪色した黒漆のサンプル
 黒漆：太陽光等で褪色しやすい → もとの漆の色の判別は困難
 今回開発した手法：
 褪色した後の黒漆膜のナノ構造は、もとの黒漆特有のナノ構造を保持し、判別可能であることを証明
 黒漆がもともとあった場所を判別可能
 国宝や重要文化財などに使用されている黒漆について非破壊で分析できる手法の開発につながる。
 新しい分析法を導入することで、未解明だった黒漆の製法の歴史や今まで知られていない歴史の解明に役立つ！