

食洗機対応伝統工芸品「ナノコンポジット玉虫塗」

— 見る漆器から使われる漆器へ —

蛭名 武雄^{1*}、佐浦 みどり²、松川 泰勝²

漆器表面上に樹脂と粘土が混合した保護層を付与することによって、高耐久性漆器を開発した。保護層の成分は、溶媒への分散性、膜の透明性、硬度の観点から選択した。食洗機で繰り返し洗っても、保護層の色、つや、表面平坦性がいずれもほとんど劣化しないことが確認された。ペーストの粘度、スプレー吹き出し圧、塗工回数を最適化し、製品への保護層付与方法を確立した。さらに、意匠性、生産性を検討し、ユーザー評価も加味し、上記の優れた特性をアピールする製品を生み出した。

キーワード: 漆器、玉虫塗、粘土、ナノコンポジット、ハードコート

Traditional craftwork that can be washed with a dishwasher, “nanocomposite tamamushi-nuri”

—Expansion from exhibits to daily necessities—

Takeo EBINA^{1*}, Midori SAURA² and Yasukatsu MATSUKAWA²

We developed highly durable lacquerware by applying a protective layer in which resin and clay were mixed on the surface of the lacquerware. The components of the protective layer were selected from the viewpoints of dispersibility in a solvent, transparency of the layer, and hardness of the layer. It was confirmed that even after repeated washing with a dishwasher, the color, gloss, and surface flatness of the protective layer resisted deterioration. We optimized the paste viscosity, spray blowing pressure, and number of coatings to establish a method of giving a protective layer to products. In addition, we examined designs and productivity, considered user ratings, and created a product that exhibited the above-mentioned superior characteristics.

Keywords: Lacquer ware, tamamushi-nuri, clay, nanocomposite, hard coat

1 はじめに

1.1 研究の目標

伝統的工芸品である玉虫塗の耐久性を向上させるため、玉虫塗上に粘土を含む保護層を付与し、耐擦過性・耐紫外線性・耐食洗器性に優れた漆器およびその製造方法を開発する。さらに、塗工方法の検討を行い、上記の優れた特性をアピールする製品を制作する。

1.2 研究目標と社会とのつながり

漆器製作技術は古来より、日本の高いレベルのものづくりを代表とするものであり、海外からも常に高い評価を受けている。また、一般的に木工と植物由来樹脂の塗工で、加熱も必要ないことから、低環境負荷製造技術である。しかし、漆器は専ら器や食器、鑑賞用に制作され、広い温度範囲で耐久性を必要とする食洗器対応は想定されてお

らず、これらの用途に必要な耐擦過性、耐紫外線性、耐久性を具備していない。そのため、コーティング等により耐久性を向上させるなどの試みが行われてきた^[1]。この研究において、粘土を含む透明保護層を付与することにより、これらの特性を向上させ、工芸品のさらなる高付加価値化を図る。

玉虫塗は宮城県指定伝統的工芸品である^[2]。この研究は玉虫塗と産総研のシーズである粘土膜の両者をマッチングした次世代漆器製品の開発を目指すものであり、日本の伝統的な工芸品の技術を引き継ぐとともに、被災地域の企業を通じたイノベーションの創出を具現化するものである。また、この研究は、化学ものづくりの分野で、高機能性材料・部材として、伝統的工芸品の高機能化を達成し、従来利用できなかった分野・製品への展開が図られるものである。

1. 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門 〒 983-8551 仙台市宮城野区苦竹 4-2-1, 2. 有限会社東北工芸製作所 〒 980-0011 仙台市青葉区上杉 3-3-44

1. Research Institute for Chemical Process Technology, AIST 4-2-1 Nigatake, Miyagino-ku, Sendai 983-8551, Japan * E-mail: takeo-ebina@aist.go.jp, 2. Tohoku Kogei Co., Ltd. 3-3-44 Kamisugi, Aoba-ku, Sendai 980-0011, Japan

Original manuscript received March 5, 2018, Revisions received April 27, 2018, Accepted May 1, 2018

2 高耐久性漆器開発のシナリオ

玉虫塗は、下塗り、中塗り層の上に、銀粉撒きを施した半透明層を付与し、さらに染料を含む半透明上塗り層を付与した構造を有する(図1)^[3]。下塗り、中塗り、上塗り層は、用途によって、本漆、カシュー塗料、あるいはウレタン塗料を用いる。入射光が、染料を含む上塗り層を透過し、銀粉で散乱し、再び上塗り層を透過することで、染料の種類により、赤、緑、青、黒味を帯びた反射光に基づく特徴的な深みのある外観を呈する。しかし、漆器は表面硬度が低く、鉛筆硬度試験でF程度である^[1](一般的なハードコート塗工層は3H以上)。

一方、産総研では、粘土等の無機材料と有機材料をナノレベルで混合した材料技術を有している^{[4]-[6]}。この研究ではこの技術を表面保護層として適用して、耐久性に優れた伝統工芸品へと展開する。提案する新規玉虫塗の構成を図1に示す。

目的性能を具備するためには、微細構造として次のような構成が考えられる(図2)。膜中において粘土が微細粒子として均一分散することで高透明なコーティング膜とすることが可能である^[7]。ナノコンポジットハードコート剤において、粒子径が1 μm以下の時に耐摩耗性が向上することが報告されている^[8]。また、不安定な分子を粘土結晶に固定することで安定化させる効果がある^[9]ことから、紫外線吸収剤が粘土に付加した形にすることで、紫外線吸収剤の安

定性を向上させ、高い耐紫外線性を実現できると想定した。

東北工芸製作所は従来刷毛塗で漆器を製作していたが、昭和30年頃から伝統的漆器としては先駆けてスプレーで行うようになった。現在、グラス、花瓶、皿等形状の異なる製品に対してスプレー塗工による生産を行っている。特に複雑形状の製品に全面に均一塗工することは高い技術が要求され、東北工芸製作所の長い経験に基づいた塗工技術が本開発に生かされた。本開発は、産業技術総合研究所のラボ内検討と、東北工芸製作所のサンプル塗工を繰り返し、最終的には玉虫塗としての総合的な美観や塗工条件とのバランスから材料組成が決定され成し遂げられたものである。

3 高耐久性漆器の開発

3.1 保護層の設計

玉虫塗の保護層として、まず有機、無機、有機無機コンポジットの三種を想定することができ、それぞれ候補材料を選定し初期評価することにした。有機材の候補として、アクリル樹脂等いくつかの樹脂を用いた場合には、ペーストの長期安定性は優れているものの、目標とする鉛筆硬度3Hの表面硬度を実現することはできなかった。次に無機材であるシリカコーティングを検討したところ、こちらでは室温のプロセスのみで表面硬度3Hを確保した。しかし、ペーストの安定性が悪いという難点があった。そのため、ペー

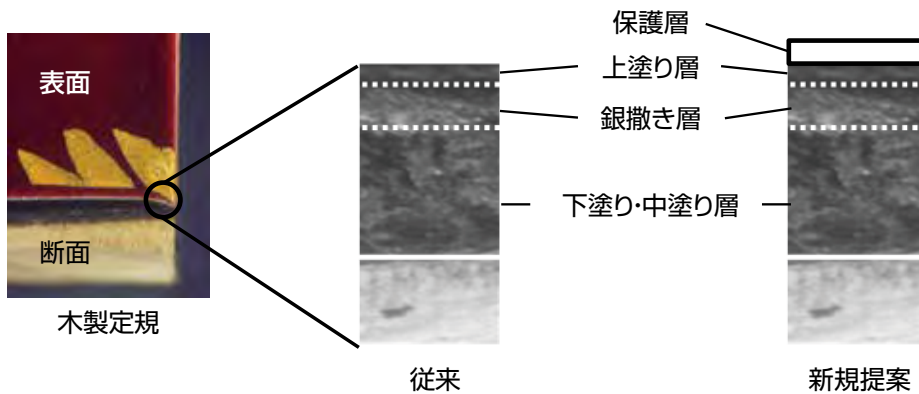


図1 従来の玉虫塗の構成と新規に提案する玉虫塗の構成

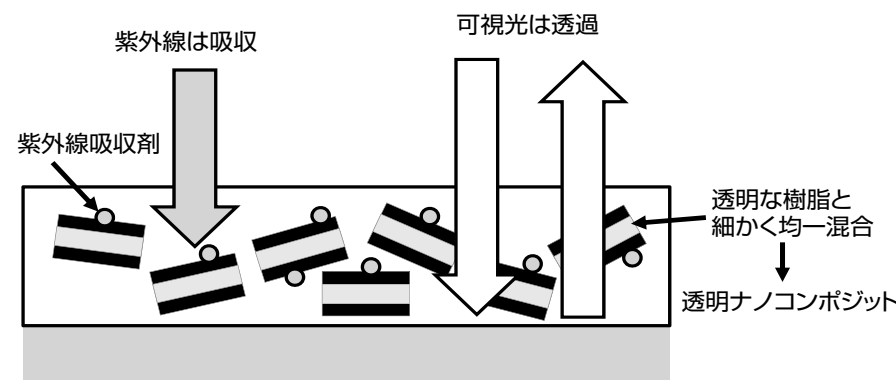


図2 保護膜の想定される内部構造と光学特性

表1 用いた有機化粘土と有機化剤

粘土 (製品名)	有機化剤	
	成分名	炭素数
SPN	塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム	75
STN	メチルトリオクチルアンモニウム	8
SAN	ジメチルジステアリルアンモニウム	18
SAN316	ジメチルジステアリルアンモニウム	18

ストが安定である有機、表面硬度が高い無機の両者のよい面を併せ持つ保護層を有機無機コンポジット材料によって実現する取り組みを実施することにした。有機無機コンポジット材料は、通常耐水性を向上させるために高温処理を行う。しかし、玉虫塗は基材に耐熱性がない場合があることと、玉虫塗自体に耐熱性がないことから、加熱プロセスを適用することができないという問題があった。そこで、加熱することなく硬度を上げられる紫外線硬化樹脂を用い、さらに粘土を添加することで室温プロセスのみで高硬度を得ることを目指した。高耐久性漆器開発における特性要因図を図3に示す。ポリマー粘土コンポジット材料において、紫外線硬化樹脂が用いられた例があるが、粘土添加量を5 wt%に増やすことによって透明性が低減した^[10]。そのため、溶媒・粘土・樹脂の選択を慎重に行い、最適の組み合わせを見つけなければ、高い透明性が得られないことが分かった。玉虫塗表面に密着し、剥がれること

表2 有機溶媒中の有機化粘土粒子径平均値とガラス塗布サンプルのヘーズ値

粘土	平均値 [nm]	標準偏差 [nm]	ヘーズ値 [%]
ガラス板	—	—	0.41
SPN	8.8×10^2	9.2×10^2	21.3
STN	1.1×10^3	6.4×10^2	68.6
SAN	1.9×10^4	2.9×10^4	42.3
SAN316	1.9×10^4	3.4×10^4	23.4

(粒子径はヒストグラム解析結果、ガラス板の厚みは1 mm)

のない塗膜を形成するため、溶媒・粘土・樹脂を選択し、それらの混合比を最適化するとともに、混合方法を検討した。

3.2 ナノコンポジット保護膜成分の選択

粘土を樹脂に均一分散させるために、粘土層間のナトリウムイオンを有機カチオンに交換する有機化を行うことがある^[11]。このとき用いる有機カチオンの種類によって樹脂への分散性が変わるため、有機カチオンの選択が重要である。ここでは異なる有機カチオンを用いた4種類の有機化粘土を検討対象とした(表1)。まず4種の有機化粘土を、当初想定された有機溶媒であるトルエンに分散させ、その分散性を評価することにした。トルエン分散液の固液比は0.1 wt%とした。大塚電子株式会社製ファイバー光学動的散乱光度計FDLS-2000を用い、粒子径分布を測定した。その結果を表2に示す。ヒストグラム解析でSPN、STNの平均値が小さく、SAN、SAN316が大きいという結

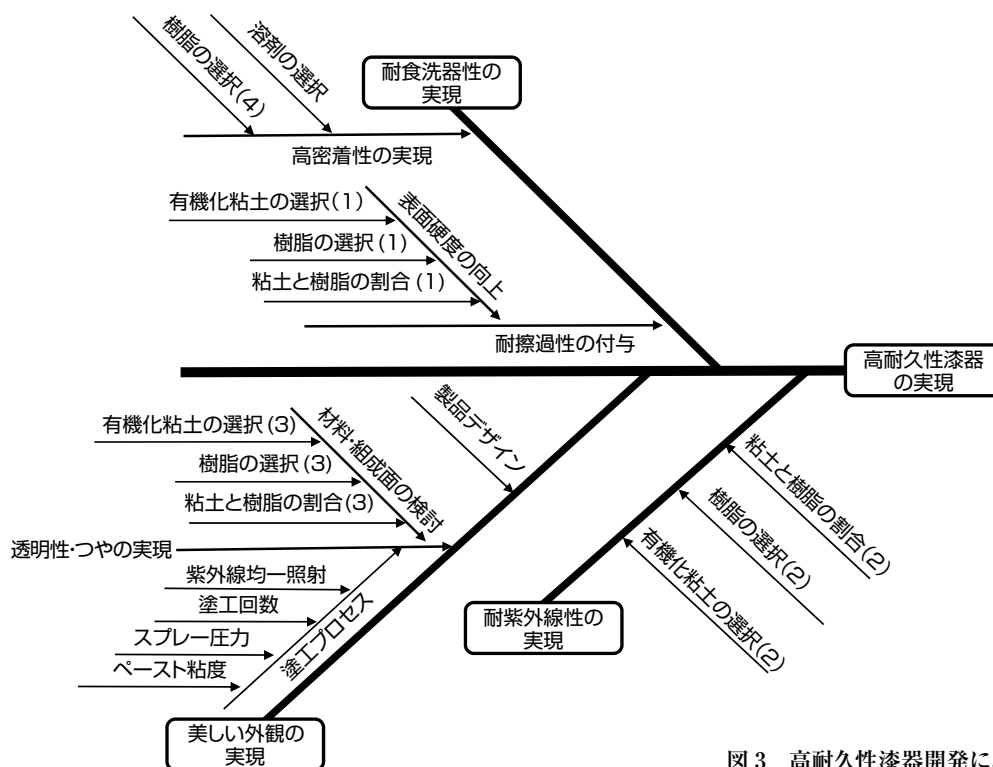


図3 高耐久性漆器開発における特性要因図

果になった。

次に、4種類の合成粘土のトルエン分散液(5 wt%) 約 0.3 gを厚さ約 1 mm のガラス板の上に約 3 × 3 cm の大きさに伸ばして室温乾燥した。この乾燥したガラス板のヘーズ(曇り度) 値をヘーズメーター(日本電色製 NDH5000) で測定した。ヘーズ値は小さい順に、SPN、SAN316、SAN、STN の順になった。ヘーズ値が小さいということは光が散乱せずクリアな外観であることを示しており、好ましい。

以上の結果から、有機化剤の炭素数の一番多い SPN は分散液中でも細かく分散し、ガラス上塗工膜についても低ヘーズとなることが分かったので、粘土として SPN を採用することにした。

紫外線硬化樹脂については、鉛筆硬度がカタログ値で今回の目標値である 3 H 以上である日本合成化学工業株式会社製 UV-7605B、UV-7640B、UV-1700B の 3 種類を候補として上げた。これらは、ウレタンアクリレート樹脂であり、UV-7605B、UV-7640B、UV-1700B の分子量 / オリゴマー官能基数はそれぞれ 1100/6、1500/6-7、2000/10 である。これらを用いた保護層の付与方法を図 4 に示す。これは、紫外線硬化樹脂、トルエン、粘土、そして光重合開始剤を所定の割合で混合し、均一なペーストになったものをパーコーターにてスライドガラス上、あるいは玉虫塗上に塗工し、紫外線硬化装置による重合を行うものである。

使用する溶媒は、選択された SPN に適しているトルエンを用いた。ここで、樹脂とトルエンの重量比率を 30 : 70 に統一した。粘土は、ペーストの増粘効果を有するため、粘

土を過剰に添加すると粘性が上がりすぎて塗工できなくなる。そのためペーストへの粘土の添加量と液の粘性について調査を行った。具体的には、UV-7605B に有機化粘土の添加量を変えて、ペーストの粘性を調べるものであり、行った操作は下記の通りである。まず、トルエン 70 g に樹脂 30 g を分散させた。次に、SPN をスクリー管瓶に計り入れ、粘土が分散するまで振盪した。以上の方法でペーストを作製したところ、混合できたのは SPN 添加量 25 g までで、SPN が 30 g 以上になると液が動かなくなった(図 5)。UV-7605B は 3 種類の樹脂の中で最も分子量が小さいため、粘性は低いと考えられる。そのため、振盪可能な有機化粘土の添加割合は、樹脂 30 g、トルエン 70 g、に対して 25 g までであることが分かった。ここでは、取り扱い性の観点から、SPN 添加量は 21 g としてペースト試作することとした。

スライドガラス上保護膜の紫外可視吸収スペクトルを図 6 に示す。保護膜は可視光領域に吸収がないことが分かった。また、紫外線吸収剤の吸収は、樹脂と粘土が共存する場合に、より強く、長波長側にシフトすることが確認された。これは、紫外線吸収剤の濃度が高い場合に観察される現象であり、粘土表面に紫外線吸収剤が濃縮されて吸着していることが示唆された。また、吸収が長波長側にシフトすることにより、保護膜の紫外線遮蔽効果が上がり、漆器の耐紫外線性の向上が期待される。

スライドガラス上の保護膜硬化実験において、溶媒がトルエンの場合も、東北工芸製作所が使用するシンナー(トルエン、キシレン等混合溶媒) を用いた場合も、いずれも紫外線で硬化ができることを確認した(厚み約 10 μm)。東北工芸製作所では、乾燥に漆風呂^[12] が用いられることから、加熱乾燥を行わずに乾燥可能か確認をした。漆風呂は、木製の棚であり特に温度制御をしているものではない。漆製品は漆風呂に置かれることで少しずつ乾燥・硬化する。産総研の実験において通常 60 °C、3 分かけていた

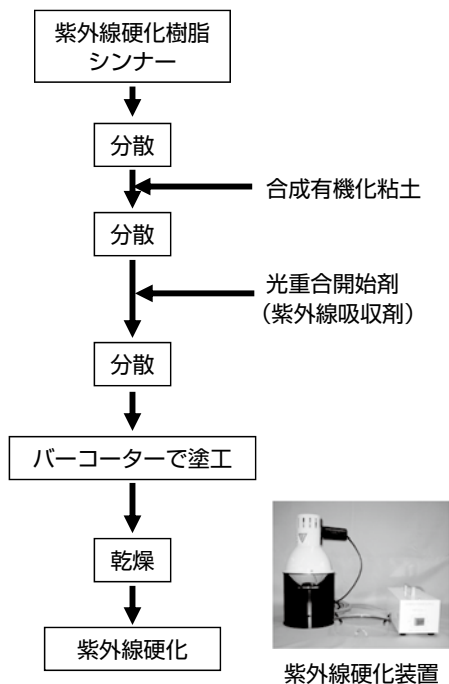


図 4 保護膜付与手順

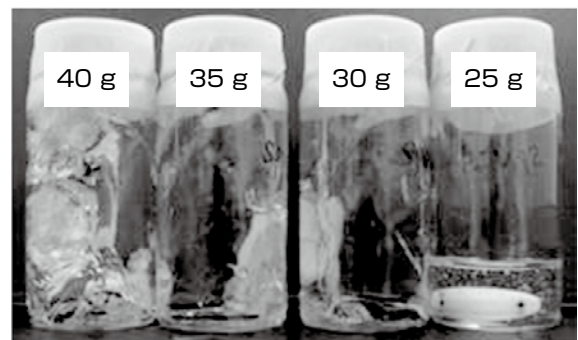


図 5 有機化粘土の添加量と液の状況
図中の数値は、樹脂 30 g に対して添加した SPN の量である。
第 58 回粘土科学討論会講演要旨集、A6、2014 年より転載。

乾燥プロセスは室温、1時間で代用できることが分かった。この知見により、スプレーコーティングを行うクリーン環境の外にある乾燥炉に持って行くことなく、クリーン環境中にある漆風呂に置くことで乾燥ができ、ゴミの付着等を避けることが可能になった。

3.3 評価方法と結果

3.3.1 透明性の評価

樹脂 30 g、トルエン 70 g に SPN 0 g から 40 g、開始剤 6 g の構成で、バーコーターによりスライドガラスに保護膜を付与し、透明性の評価を行った。なお、SPN を含まないものについては、ハジキが発生し、サンプルを作製することができなかった。ガラス上に塗工した膜の全光線透過率とヘーズを測定した(図7, 8)。図7より粘土添加量によらず、膜の全光線透過率は目標値である 90 % を超え、十分な透明度を有していることが分かった。また、図8よ

りヘーズについては、0.6 以上 1.8 以下であり、特に粘土添加量が 20 - 30 g の間で最低値を取ることが分かった^[13]。本結果より、粘土添加量 5 g から 40 g の範囲で、十分に高い全光線透過率が得られることが示された。

3.3.2 表面硬度の評価

上記ペーストをバーコーター塗工したサンプルをガラス上の保護膜に対して、鉛筆硬度試験(JIS K 5600)によって耐擦過性を評価した。その結果、UV1700B は目標レベルである 3 H には到達しなかった。一方、UV7640B あるいは UV7605B は 3 H 以上の硬度が実現することが分かった^[13]。樹脂はオリゴマー官能基が多い方が硬度が高くなると考えられるが、粘土樹脂混合系では最適な、分子量およびオリゴマー官能基量があるものと考えられる。開始剤の量は、十分な硬度が実現する 6 g とした。樹脂については、UV7640B の粘度が UV7605B の粘度よりもずいぶん高く、

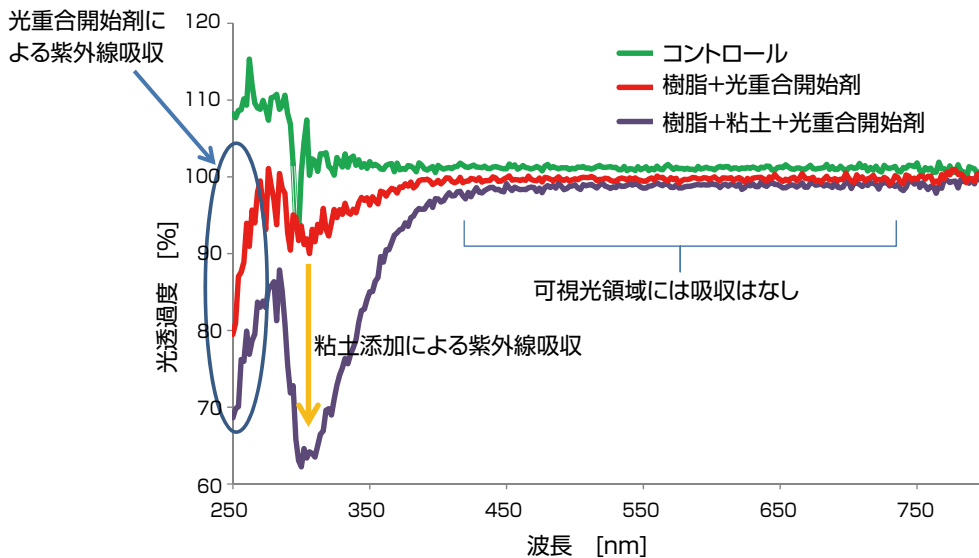


図6 保護膜の紫外可視吸収スペクトル

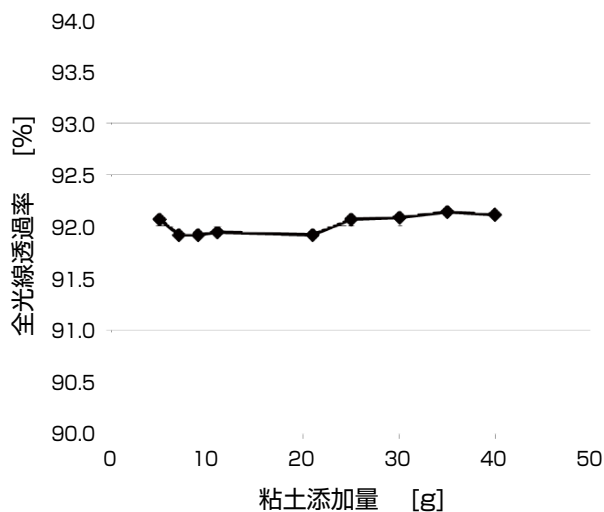


図7 粘土添加量と全光線透過率の関係
第58回粘土科学討論会講演要旨集、A6、2014年より転載。

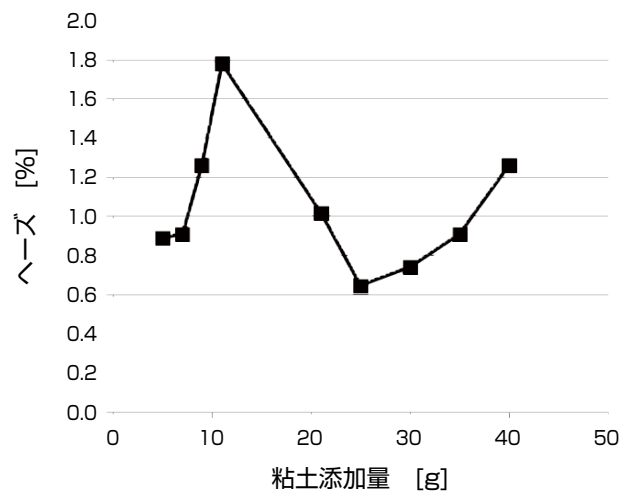


図8 粘土添加量とヘーズの関係
第58回粘土科学討論会講演要旨集、A6、2014年より転載。

スプレー塗工時に、より多くの溶媒で薄めなければならないという問題点があるため、UV7605Bを採用することにした。

バーコーターによる製膜時には問題がなかったものの、スプレー塗工の際に、粘性を低下させる目的で溶媒を添加したところ、つやが十分に得られなかった。これは、ペーストの高い粘性に対し、レベリング性が低く表面に凸凹が生じたためと考えられた。粘土添加量を低減させることによって粘性を下げる事が可能であり、粘土添加量を、7 g、3 g、1.5 g 等に変えた検討を行い、21 g の場合よりもレベリング性が改善していることを確認した。

以上のように、ヘーズ値、分散性から有機粘土を選定し、有機粘土添加量と粘性の関係をチェックし、可視光吸収特性・透明性、スプレー塗工性・レベリング性などを評価し、以降の塗膜性能評価では粘土添加量 3 g（樹脂 30 g に対して）として評価検討を進めた。

樹脂 30 g に対して、SPN を 3 g とした場合に、表面硬度を鉛筆硬度として評価した結果を図 9 に示す。サンプルはいずれも、スライドガラスに黒玉虫層（ウレタン樹脂）を付与したものに保護層をスプレー塗工したものである。鉛筆硬度は 4 H から 5 H であり、目標値である 3 H 以上の十分な表面硬度を示した（図 9 右）。一方、保護膜なしの黒玉虫表面は鉛筆硬度 F と判定された（図 9 左）。以上のように、保護層付与により十分な耐擦過性の向上が認められた。玉虫塗の塗料は、多くの場合カシューあるいはウレタンを使用している。ウレタンは黒色で評価済であることから、カシュー樹脂（赤色）をスライドガラスに塗工したサンプルに対する試験を実施した。カシュー樹脂の鉛筆硬度は HB と判定され、ウレタンの鉛筆硬度 F に比べいくぶん柔らかいことが分かった。また、図 9 と同様の保護層を付与した場合には、表面硬度は 3 H に向上することが

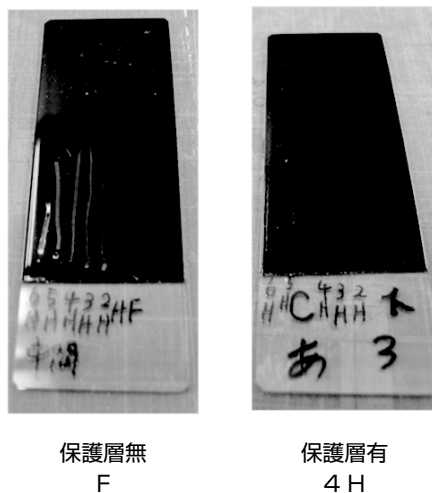


図 9 黒玉虫層の鉛筆硬度試験結果

確認された。

以上のように、ウレタン表面・カシュー表面ともに保護層は柔らかい表面の硬度を上げる効果があることが分かった。

3.3.3 耐食洗器性の評価

耐食洗器性の評価としてはこれまで決まった方法がなかった。そこで、食洗器による一般的な洗浄を一定回数繰り返し、その前後で評価試験を実施し、その変化が十分小さいことを目標とすることとした。評価項目は、色、つや、そして表面平坦性とした。

まず産業技術総合研究所内に評価用食洗機（Panasonic 製 NP-TR6）を設置した。洗浄は通常コースで実施し、除菌ミスト、洗い、すすぎのプロセスが行われ、時間短縮のため乾燥は行わなかった。洗いのお湯の温度は約 70 °C とした。1 サイクルの洗浄時間は約 30 分である。使用した洗剤はライオン製 CHARMY クリスタクリアジェルである。ガラス上に黒玉虫等を付与し、その上に、樹脂 30 g、トルエン 70 g に SPN 3 g、開始剤 6 g の構成で保護層をスプレー塗工したサンプル（玉虫塗が薄いもの、中くらいの厚み、厚いものそれぞれ 1 枚ずつ）で、20 回、60 回、100 回食洗機にかけたところでそれぞれサンプルを取り出し、色差計によって初期の色からの変化を測定した（図 10）。色差 ΔE^*ab は小さければ小さいほど、色の違いが小さいことを示す。保護膜がない場合、100 回洗浄後の色差は平均 0.97 であり、保護膜がある場合 0.76 であった。0.97 は AA 級許容差^[14]に区分され、「色の隣接比較で、わずかに色差が感じられるレベル」であり、一方 0.76 は AAA 級許容差に区分され、「目視判定の再現性からみて、厳格な許容色差の規格を設定できる限界」である。100 回洗浄後も色差が A 級許容差「色の離間比較では、ほとんど気づかれない色差レベル」に相当する 1.6 以上となるケースはなかった。この結果より、保護層は、食洗機で繰り返し洗浄しても変色しないことが分かった。

美観評価の一環として、「つや」に相当する測定値「G

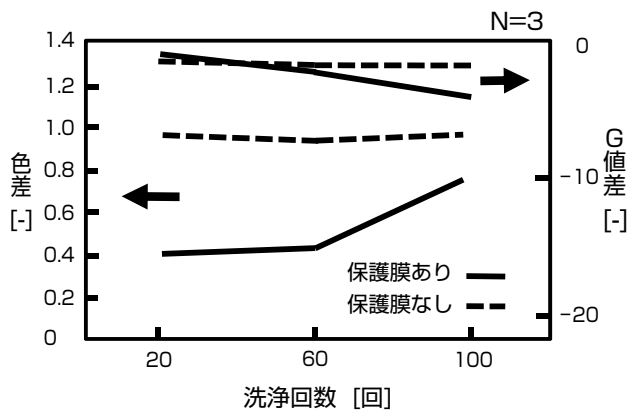


図 10 食洗機試験前後の色差および G 値差

値」を評価した。G 値は、正反射光を含む全反射光 SCI (Specular Component Include) の値から正反射光を含まない反射光 SCE (Specular Component Exclude) の値を除算して計算される^[15]。この値が大きければ大きいほど、つやがあることを示す。G 値の測定はコニカミノルタ製分光測色計 CM-2600d で測定した。入射角は 8 度である。黒玉虫上に保護層を付与したサンプルの測定値は 98 から 99 の間であった。G 値としては 100 前後あれば光沢プラスチック相当と言えることから、光沢のある表面であることが分かった。食洗器試験前後で、G 値の変化を測定した。食洗機にかける前よりどのサンプルも G 値が少し下がる傾向があった。その差は保護膜無の場合には、2 であり、保護膜有の場合には 4 である (図 10)。保護膜有の方がやや大きな値となっているが、外観としてはほとんど変化が分からない程度の変化であった。

次に、レーザー顕微鏡 (キーエンス製 KEYENCE VIOLET LASER COLOR 3D PROFILE MICROSCOPE VK-9500) で表面粗さ Ra 値を測定した。洗浄回数と表面粗さの関係を図 11 に示す。洗浄前のコーティング層の表面粗さ Δ Ra は 0.07 から 0.08 μm であり洗浄後は 0.09 から

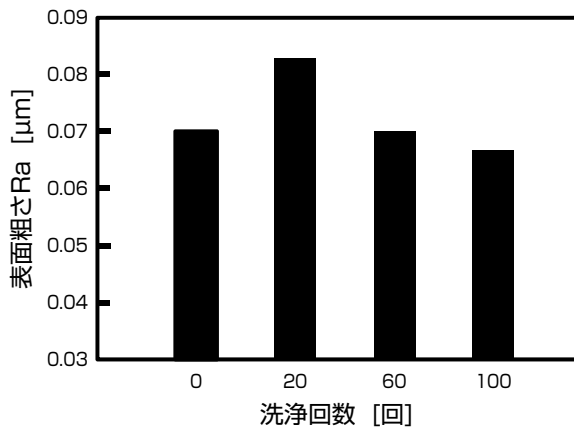


図 11 洗浄回数と表面粗さの関係

0.06 μm の間で、洗浄による表面粗さの増加は確認できなかった。以上のように保護層付与により、色、つや、表面平坦性のいずれについてもほとんど劣化しないことが確認された。

3.3.4 耐紫外線性の評価

紫外線照射はセン特殊光源株式会社製ハンディキュアラブ HLR100T-2 を用い (強度 12,000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、波長 365 nm)、光源とサンプルの距離を約 10 cm とし、照射を 1 から 5 時間行い、サンプルの色変化を色差計で評価した。なお、この条件で照度計により測定した照度とつくばにおける年平均値^[16] から、1 時間の照射は室内における 2.6 年分の照射量と計算された。

保護膜なし、SPN あり保護膜あり、SPN なし保護膜ありの 3 種類の玉虫塗ハガキをサンプルとし、同時に紫外線を照射して一晩放置後、色変化を測定した。色変化は全て保護膜なし > 保護膜 SPN なし > 保護膜 SPN ありの順に大きくなり、粘土添加の効果が確認された (図 12)。また、青 > 緑 > 赤の順に色変化が大きかった。

青についてはハガキに加え、ガラスを基板とした評価を実施した。保護膜なし、保護膜 SPN なし、保護膜 SPN 有の 3 種類のサンプルに同時に紫外線をあてて色差を測定した。その結果、1 時間照射後の保護膜なし、保護膜 SPN なし、保護膜 SPN 有サンプルの ΔE^*ab はそれぞれ、3.6、0.7、0.5 となり、SPN あり保護膜サンプルの色変化が最も小さく、粘土添加の効果が確認できた。

3.3.5 密着性の評価

樹脂 30 g、トルエン 70 g に SPN 3 g あるいは 0 g、開始剤 6 g の構成で、バーコーターおよびスプレーにより付与した保護膜について、テープ剥離試験 (JIS K5600) を実施したところ、保護膜の剥離は観察されなかった。また、同様のサンプルに対して、碁盤目テープ試験 (JIS K5600) を実施したところ、剥離は観察されず、目標であ

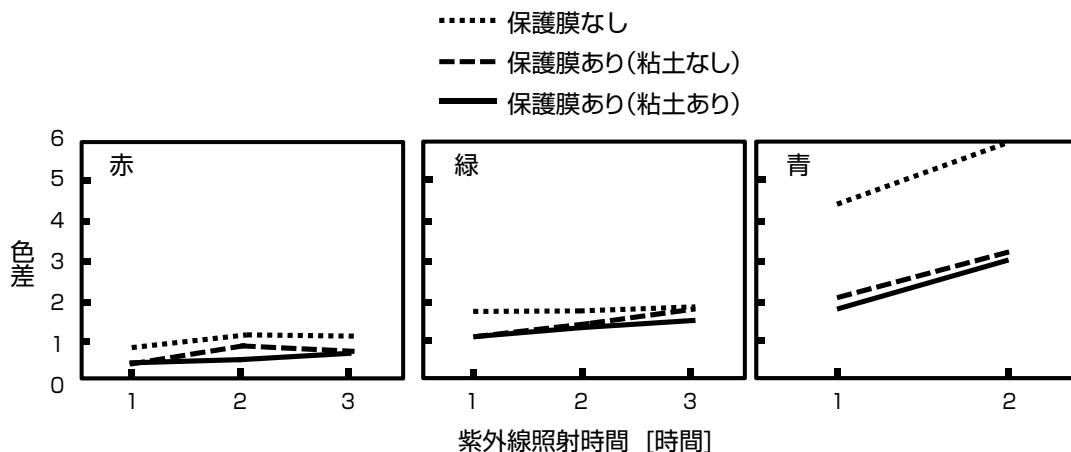


図 12 ハガキサンプルに対する紫外線照射時間と色差

る試験エリア 25 か所のいずれも剥離がない分類 0 と判定され、十分な密着性が確認された。さらに木質成形板、アルミの表面に対して同じ保護層を付与したサンプルについて、分類 0 と判定され、十分な密着性が確認された。

3.4 塗工方法の確立

上記の検討はすべて、平板試料での評価である。しかし、実際の製品は立体であり、三次元表面に保護層を付与することが要求された。そのため、バーコーターではなく、スプレーを用いて塗工を行うこととした。ペースト液の粘性特性により、均一でかつ十分な厚みの保護層を付与できるかどうか重要である。そのため、東北工芸製作所の工房にて開発ペーストをスプレーコーティングし、漆器表面に透明で、均一な高意匠性コーティングできるような最適条件を見出すこととした。具体的には、溶剤添加によるペーストの粘度、スプレー吹き出し圧力、塗工回数の最適化等を行い、高い品質のコーティング層の塗工方法を検討することとした。

3.4.1 均一性の高い吹き出し条件

玉虫塗では、被塗物の形状により、最適なペースト粘度がある。具体的には、側面が多い製品と水平面が多い製品では後者は粘性が低く、同じ平面でも面積が広いほどに粘性を低くしている。今回開発ペーストでは、ウレタンシンナー（カシユ株式会社製ストロンシンナー）を追加溶剤として、その分量で粘性を調整できることを確認した。通常商品としての短冊しおり、タンブラー、オールドグラス、ワインカップ（2 形状）、プロトタイプとしておちょこ、片口、小判皿、角鉢、プレートという、10 種類の被塗物に塗布するための最適なペースト粘度を確認した。以上の知見から、製品形状毎の適切な追加溶剤量が分かった。

スプレー塗装を用いている玉虫塗では、吹き付け速度をエア圧によって調整している。通常の玉虫塗の塗工における最適な圧力は 0.2-0.4 MPa 前後である、この圧力で開発ペーストを塗工すると、ゆず肌（表面に凹凸）ができてしまい、玉虫塗ならではのつやが消えてしまった。検討

の結果、本ペーストにおける最適な圧力は 0.15 MPa であることが分かった。

3.4.2 塗工回数

この研究では、玉虫塗の仕上げに、保護層を追加したため保護層の高い透明度が必須である。塗工回数の追加により、輝きとつやが消えない保護層の透明度を確保できることを確認した。具体的には、SPN の含有量を細やかに調整し、保護膜なし（= 通常の玉虫塗商品）と見比べ、美観を損なわない配合を発見した。保護層塗工後の紫外線照射のプロセスは、表面にゴミが付かないよう細心の注意を払って行われた。紫外線照射には、上面からだけでなく、側面等からも十分な強さの紫外線が当たるように専用のボックスを製作し、このボックスを上塗りの吹き付け室内に設置し、紫外線乾燥の一連の工程が完了するようにした。光を反射するアルミ板を活用、回転させることなども取り入れることでオリジナルの装置を作成した。

3.4.3 形状の違いによる再現性

前述の通り、玉虫塗では製品の形状により、塗料の粘度コントロールを行っている。今回製作した 1 種類の試作品においては、玉虫塗部分について東北工芸製作所の通常商品と同等の美観を確保することができた。また、素材についても通常の塗り加工を行った上で、木製、樹脂（アクリル、ABS）、ガラスといった玉虫塗で使われている素材から、今後の活用を検討している磁器まで、商品同等の玉虫塗の外観の再現を行うことができた。

3.5 製品仕様の確立

3.5.1 試作品の製作と評価試験および展示会調査

樹脂 30 g に対して粘土添加量を 1.5 g から 7.0 g まで変えた 4 種類のペーストでスプレー塗工したおちょこについて G 値測定とモニター評価アンケートを行った。

紫外線硬化樹脂に対する粘土の割合を変えて工房でスプレー塗工したおちょこ 4 種類と通常の玉虫塗りのおちょこ（保護膜なし）の 5 種類を展示会において、来場者にアンケートを行った（図 13）。保護膜なしに外観が一番近いサ



図 13 ユーザー評価用おちょこサンプルの外観
図中の数字は樹脂 30 g に対する粘土の添加重量。

ンプルを選んでもらう形式である。アンケートは91名に実施した。似ていると回答されたおちょこについては、最も粘土添加量の少ない1.5 gの回答が最も多く、全体の6割以上に達した。図14より、ガラス平板試料を用いて評価した結果粘土混合量が少ないほどG値が大きくなる傾向があった（図14）。アンケートの結果は、図14の粘土添加量とG値の関係と整合している。

3.5.2 飲食店におけるモニター調査

次のステップとして、開発ペーストを用いて、おちょこに加えて、片口、タンブラー、オールド、磁器の皿、磁器の小鉢、合計6種類について、本試作を行った。そのいくつかについて、飲食店A、B、Cでのユーザー評価を実施した。懐石料理店Aにおいては、製品の説明をしながら、地元の日本酒の容器として用いた。十分使用に耐え、観光客や地元の料理を楽しみたい方へのPRになるという意見ももらった。レストランBは、フレンチで、フランス料理やワインに明るいソムリエの居るレストランであり、実際にソムリエがオーナーの店舗であった。ワインカップを使用した、耐久性に問題はないものの、ワインの色が見えない等の指摘を受けて、ワインの色が見えるような形状のグラス

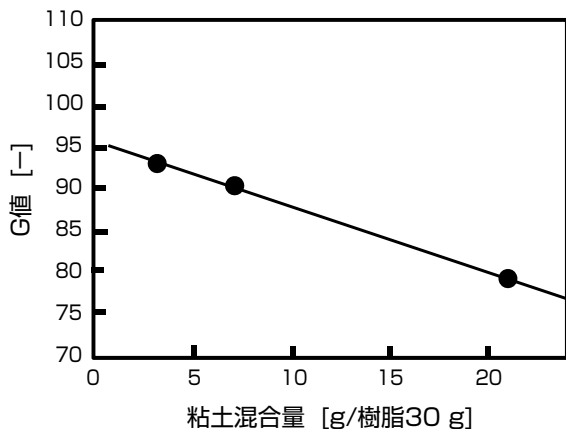


図14 粘土混合量とG値の関係



図15 レストランにおけるユーザー評価の様子

を検討した。レストランCは、イタリアンであり、ショープレートやワインカップを使用してもらった（図15）。保護膜ありとなしの両方のショープレートを使用し、食洗器で洗った結果、保護膜ありのプレートの傷が少ないことが確認された。

ユーザー評価では、全般にデザイン性、使い勝手がよいので、商品化したら購入希望という意見をもらうなど、好評であった。

3.5.3 製品化

製品化する際には一定数のロットをこなす必要があり、最初はさまざまな商品展開を検討したが、製品を絞ることにした。実際に使用したレストランやさまざまな分野の方に意見を聞いたところ、ワインカップが海外のお土産品としても使える、飲み物も幅広く使えるだろうということから2015年4月にワインカップ2色を製品化した（図16）。ワインカップは2016年5月に仙台で開催されたG7財務相・中央銀行総裁会議のお土産として採用された。

製品化するに至り、第6回ものづくり日本大賞の経済産業大臣賞受賞をはじめ、ものづくり白書に掲載、みやぎ優れMONOに選定など仙台市、宮城県、経済産業省、復興庁等から支援されるようになった。NHK「イッピン」の番組放映では、このドキュメンタリーの内容が共感を呼び4回再放送される等全国でも知られるようになった。NHKワールド「サイエンスビュー」では世界各国で放映された。以後、さまざまな新聞雑誌の取材があり、事例紹介として取り上げられ続けており、2018年2月の段階でワインカップは注文から納品まで3ヵ月待ちの状態である。

4 まとめと将来展開

保護層に関しては、その外観、耐擦過性、耐紫外線性等について、目標を達成した。これを製品に付与するプロセスも確立し、製品を上市した。今後は、玉虫塗自体の耐久性を高めたいと考えている。また、今回開発した保護層



図16 製品化したワインカップ
直径約6 cm、高さ約15 cm。

は幅広く表面の柔らかいプラスチック製品等へ応用することが期待されることから、漆器以外の用途にも紹介を行っていく。

Appendix. 伝統工芸と先端技術の連携・協奏

高耐久性漆器開発の取り組みは、「工芸試作品展示室」の展示品をある職員が見たことがきっかけで開始された^[2]。「工芸試作品展示室」は東北工業大学の庄子晃子名誉教授の指導の下2004年から2011年まで産業技術総合研究所東北センターC棟1階に設置された。東北センターの前身である工芸指導所は東北の産業振興を目的として設立されており、この工芸指導所および産業工芸試験所の東北支所の工芸試作品が保存・展示されていた。一方、東北センターは天然スメクタイトの鉱山の多い東北に立地していることもあり、スメクタイトメーカーと協力して合成スメクタイトの工業化に成功^[17]しており、今回使用した粘土原料は合成スメクタイトの有機化製品である。さらに粘土を用いた膜は、合成スメクタイトの「膜になりやすい」という特徴を生かした材料である。玉虫塗も粘土膜もコーティングであることから、東北センターの技術シーズを、漆器の用途拡大に広がる応用へとマージできないか、という発想に至ったことが、本連携に繋がった。

材料開発と、工芸製作という、一般的には連携が難しい間で、お互いのフィールドに踏み込んで密接な協力と連携のもとで、検討結果に対するフィードバックがかけられ、改良が進み、産学官連携が有効に発揮できたと考えている。これは東北工芸製作所の伝統を守りつつも新しいものを取り込んでいこうとする姿勢が表れたものである。

粘土原料供給企業等との連携により、ベスト供給から漆器製品の生産に至る製品供給の流れを作ることができ、統合開発^[18]の好例と言える。

高耐久性漆器の開発は東日本大震災後の科学技術振興機構の復興促進プログラムの中で行われ、科学技術振興機構コーディネーターによる事業化への後押し、東北センター、東北工芸製作所のメンバーとの産学官連携のプロジェクトとしても評価されるようになった。

2017年12月に東北工芸製作所は経済産業省より未来地域牽引企業に選定され、高耐久性漆器およびナノコンポジットの官民連携によるブランド化を進める形ができた。今後さらに、異業種の分野への参入や新たな価値を創出する商品へ繋げていきたい。近代工芸発祥の地「仙台」ならではの歴史と産学官連携の先駆けとして生まれた「玉虫塗」の技法を継承するためにも、今後も産学官連携を続けたい。

謝辞

本成果の一部はJST復興促進プログラムA-STEPシリーズ顕在化タイプ「粘土を含む保護層を付与した高耐久性漆器の開発」、JST A-STEPハイリスク挑戦タイプ(復興促進型)「無機有機ナノコンポジット高耐久表面処理技術の開発」と宮城伝統工芸『玉虫塗』への展開、および仙台市ものづくり中小企業製品開発補助金「無機有機ナノコンポジット高耐久表面処理技術を宮城県指定伝統的工芸品『玉虫塗』への展開」による成果である。庄子晃子先生(東北工業大学)、磯江準一氏(科学技術振興機構)、栗永規行氏、佐藤幸輝氏、遠藤光弘氏(仙台市産業局)、始澤達司氏(株式会社仙台山来)、佐浦康洋氏、木村真介氏(有限会社東北工芸製作所)、岩田伸一氏、田中理枝氏(産業技術総合研究所、当時)、鈴木麻実氏、外門恵美子氏、南條弘博士、石井亮博士、林拓道博士、相澤崇史博士、和久井喜人博士、中村考志博士、阿部真之氏(以上産業技術総合研究所)をはじめ開発に関わった多くの方々に謝意を表したい。

参考文献

- [1] 梶井紀孝, 江頭俊郎, 藤島夕代: 漆塗膜へのコーティング技術による耐候性向上の研究, *石川県工業試験場平成25年度研究報告*, 25-28 (2013).
- [2] 庄子晃子: 仙台・宮城デザイン史, *日本・地域・デザイン史II* (芸術工学会地域デザイン史特設委員会編), 美学出版, 東京, 235 (2016).
- [3] 佐浦みどり: ナノコンポジットコーティングによる高耐久性漆器～使える工芸の実現, *プラスチック*, 68 (2), 58-61 (2017).
- [4] 蛭名武雄: 柔軟な自立耐熱性フィルムクレーストClaiSt, *FC Report*, 23 (3), 109-112 (2005).
- [5] 蛭名武雄: 新規耐熱フィルム「クレーストClaiSt」の開発, *未発表材料*, 6 (5), 22-25 (2006).
- [6] T. Ebina: Development of clay-based films, *Chem. Rec.*, DOI:10.1002/tcr.201700085 (2018).
- [7] Y. Imai, A. Terahara, Y. Hakuta, K. Matsui, H. Hayashi and N. Ueno: Synthesis and characterization of high refractive index nanoparticle/poly(arylene ether ketone) nanocomposites, *Polymer Journal*, 42, 179-184 (2010).
- [8] 篠原宣康: ナノコンポジット・ハードコート材の開発, *有機・無機ナノ複合材料の新局面*, NTS, 東京, 122-130 (2004).
- [9] K. Kawasaki, K. Sakakibara, F. Mizukami and T. Ebina: Development and evaluation of novel radical-trapping sheets composed mainly of clay, *Clay Science*, 13, 217-224 (2008).
- [10] E. Pavlacky, N. Ravindran and D.C. Webster: Novel in situ synthesis in the preparation of ultraviolet-curable nanocomposite barrier coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, 125 (5), 3836-3848 (2012).
- [11] M. Alexandre and P. Dubois: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mat. Sci. Eng. R.*, 28 (1-2), 1-63 (2000).
- [12] 塗装技術便覧編集委員会; *塗装技術便覧*, 日刊工業新聞, 東京, 191 (1956).
- [13] 蛭名武雄, 外門恵美子, 林拓道, 石井亮, 和久井喜人, 中村考志, 松川泰勝, 佐浦みどり: 有機化粘土/ポリマーコンポジットコーティングの伝統的漆器保護層としての検討, *第58回日本粘土学会講演要旨集*, 40-41 (2014).

- [14] 日本電色工業株式会社：色の許容差の事例, http://www.nippondenshoku.co.jp/web/japanese/colorstory/08_allowance_by_color.htm, 閲覧日2018-03-05.
- [15] 蓮沼宏：光沢とその測定, *金属表面技術*, 8 (5), 155-160 (1957).
- [16] 気象庁：日積算UV-B量の月平均値の数値データ表, http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/uvhp/uvb_monthave_tsu.html, 閲覧日2018-03-05.
- [17] 鳥居一雄：機能性粘土素材の工業応用史, *機能性粘土素材の最新動向* (小川誠監修), シーエムシー出版, 東京, 151-189 (2010).
- [18] 蛭名武雄：粘土膜の開発-出会いの側面から見た本格研究シナリオ-, *Synthesiology*, 1 (4), 267-275 (2008).

執筆者略歴

蛭名 武雄 (えびな たけお)

1993年東北大学大学院工学研究科博士課程を修了し、通商産業省工業技術院東北工業技術試験所に入所、2度カリフォルニア大学サンタバーバラ校で在外研究し粘土を含む機能性材料の研究を行う。現在、産総研化学プロセス研究部門首席研究員。2004年以降粘土を主成分とする膜材料の開発に従事する。原料粘土の合成から応用製品の大量生産方法まで幅広く研究する。粘土膜の用途としては合成粘土を用いた透明フィルムとそれを用いた電子デバイス等がある。この論文では、保護層の材料開発と評価を担当した。



佐浦 みどり (さうら みどり)

1991年東北学院大学法学部を卒業し、民間銀行に入社、その後、1996年に東北工芸製作所に入社。現在、東北工芸製作所の常務取締役。営業、販売、商品企画を担当する。この論文では、塗料の特性についての情報交換、ユーザー評価および製品化を担当した。



松川 泰勝 (まつかわ やすかつ)

1981年東北高等学校を卒業し、同年に東北工芸製作所に入社。現在、東北工芸製作所の工場長。商品の生産と管理を担当する。この論文では、スプレーによる塗工手法および製品への保護層付与方法を確立した。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント (内藤 茂樹、景山 晃：産業技術総合研究所)

この論文は昭和3年に世界恐慌以降の産業活性化のために設立された「商工省 (現在の経済産業省) 工芸指導所」が発明した深みのある外観を呈する漆器「玉虫塗」の技術、玉虫塗を仙台を代表する工芸品に育てた東北工芸製作所、合成スメクタイトの工業化を成功させ、用途開発を進めていた産総研東北センターの協働により完成させた新しい技術について述べています。玉虫塗の優れた外観を保ちながら、漆器の弱点である耐擦過性を著しく向上させた技術開発の経緯と得られた結果を纏めています。

伝統工芸の分野と先端科学・工学の分野とが連携して、従来製品の弱点や壁を突破して社会に新たな価値を提供する形の協創はまだ少ないと考えられるなかで実施された貴重な事例で、他の分野についても大きな示唆を与えることから、*シンセシオロジー*誌に相応しい論文です。

議論2 要素技術の全体像について

質問 (景山 晃)

今回の技術には (1) 製品性能を表す指標 (透明性、表面硬度、耐擦過性、耐紫外線性、耐食洗器性、密着性等)、(2) 保護膜用材料設計の際の変数 (有機粘土、紫外線硬化樹脂、溶媒、粘土成分の組成と分散粒径等)、(3) 塗工条件設定上の課題 (塗工時の粘度、被塗装物の形状に応じたペースト希釈技術、ゆず肌防止、室温硬化性等) に対する全体最適化技術が重要ですが、これらの全体像が分かる図表がないので、読者は理解しにくいと思います。そこで、特性要因図、例えば魚骨 (fishbone) 図または表形式を活用して全体像を示すことはできませんか。

回答 (蛭名 武雄)

ご指摘のように製品性能を表す指標が多く、またこれらも連関を持っているために、特性要因図を魚骨図の形で示すことにいたしました。これを図3として追加いたしました。

コメント (景山 晃)

図3を作成したことにより要素技術の全体像が分かりやすくなりました。今回の技術開発の大きな特徴である「美しい外観」を維持するためには、材料・組成面と塗工プロセスの両面からの検討が必要と考えられますので、これを意識した特性要因図を示すと東北工芸製作所の寄与部分が一層理解しやすくなると思います。

回答 (蛭名 武雄)

ご指摘ありがとうございます。確かに図をご指摘の通り直すことによって、東北工芸製作所の寄与部分を理解しやすくなります。そこで、「美しい外観」の枠内に2段表示で「透明性・つやの実現」を加え、これらを解決するには材料・組成面の検討と塗工プロセスの検討の2大区分を示し、その次のレイヤーに現在記載してある各要因を示しました。

議論3 研究開発の結果を示すデータの補強について

コメント (内藤 茂樹)

耐擦過性評価で UV 硬化性樹脂を鉛筆硬度で絞込み、粘性により UV7605B を選定した箇所において、UV 硬化性樹脂の化学構造の概要と科学的な理解を記載しておく方がよいと思います。

回答 (蛭名 武雄)

ご指摘の点、その通りだと思います。そのため、単に現象論だけでなく、科学的な記述を加えました。具体的には、検討した UV 硬化性樹脂はウレタンアクリレート樹脂であり、UV-7605B、UV-7640B、UV-1700B の分子量 / オリゴマー官能基数はそれぞれ 1100/6、1500/6-7、2000/10 である旨を記載し、樹脂の化学的特性を示しました。また、UV-7605B は 3 種類の樹脂の中で最も分子量が小さいため、粘性は低いこと、および、樹脂のオリゴマー官能基数が多い方が硬度が高くなると考えられるが、粘土樹脂混合系では最適な分子量およびオリゴマー官能基量があるものと考えられるとの記載を加えました。

コメント (景山 晃)

材料技術の最適化に関しては文章での論述に加えて、もう少しデータを図または表で示し、判断根拠を明確にした方がよいと考えます。また、有機化粘土の有機化剤として SPN、STN、SAN、SAN316 を評価していますが、これらは化学構造が異なる 4 級アンモニウム塩

で処理されていると考えますので化学構造の概要を示すことはできないでしょうか。

回答(蛭名 武雄)

ご指摘の通りですので、図5、図7、図8、図14を加え、データに基づく判断を行ったことを示すようにしました。また、四種類の有機化粘土は、それぞれ異なる4級アンモニウム塩で処理された粘土になっていますので、有機化剤と有機化剤の炭素数を表1として追加いたしました。

議論4 産業技術総合研究所と東北工芸製作所との役割分担について

コメント(景山 晃)

東北工芸製作所が参画していなければできていなかった部分があると思いますので、そこをもう少し明確にできませんか。一つは玉虫塗(漆器)の美しさ、色彩の深み、光沢感等いわゆるアートの領域であろうと思います。二つ目はいわゆる職人の技の領域です。いずれも定量化が難しいと思いますが、玉虫塗としての総合的な美感や塗工条件とのバランスから材料組成を決めるなどの判断はなかったのでしょうか。そのような状況があったのであれば幾つかの事例を記述する方が異なる強みを持つ組織間の深い連携を示せると思います。

回答(佐浦 みどり、蛭名 武雄)

ご指摘の通り、今回の開発は産総研の材料開発の強みと、東北工芸製作所のデザイン力・職人技の組み合わせでのみ実現したことを強

くアピールする文章が欠けていました。そこで、下記の文章を「2 高耐久性漆器開発のシナリオ」に加えしました。

「東北工芸製作所は従来刷毛塗で漆器を製作していたが、昭和30年頃から伝統的漆器としては先駆けてスプレーで行うようになった。現在、グラス、花瓶、皿等形状の異なる製品に対してスプレー塗工による生産を行っている。特に複雑形状の製品に全面に均一塗工することは高い技術が要求され、東北工芸製作所の長い経験に基づいた塗工技術が本開発に生かされた。本開発は、産総研のラボ内検討と、東北工芸製作所のサンプル塗工を繰り返し、最終的には玉虫塗としての総合的な美観や塗工条件とのバランスから材料組成が決定され成し遂げられたものである。」

議論5 伝統工芸と先端技術の連携・協奏の章について

コメント(内藤 茂樹)

この視点を記載することはこの論文の特異性を示すためのよい試みと思いますが、論文全体の中ではやや違和感がありますので、この部分は外に出し“Appendix(捕遺、参考)”として適切な位置に載せては如何ですか。また、理解されやすい文章への修正をお願いします。

回答(蛭名 武雄)

アドバイスの通り論文本体とは切り離し、Appendixとして、謝辞、引用文献の前に記載することとしました。また、理解しにくい記述を修正しました。