

AFM (原子間力顕微鏡) による漆塗膜表面構造の観察

片岡 厚^{*1}, 木口 実^{*1}, 鈴木 雅洋^{*2}, 木下 稔夫^{*2}

AFM observation of surface structure of urushi (oriental lacquer) films

Yutaka KATAOKA^{*1}, Makoto KIGUCHI^{*1}, Masahiro SUZUKI^{*2}, Toshio KINOSHITA^{*2}

Atomic Force Microscopy (AFM) was used to examine the surface structure of urushi (oriental lacquer) films cast from filtered sap, 'kurome'-treated, and 'kurome' plus roll-milled urushi liquid with or without a high-temperature hardening process. AFM images showed that the roughness of the film surface decreased with enhanced dispersion of water-soluble phase by the 'kurome' and roll-mill treatments. Without high temperature, the roughness of the films for filtered sap, 'kurome'-treated and 'kurome' plus roll-milled specimens was >200nm, 100-200nm, and <100nm, respectively. This agrees with a model by Oyabu et al. that the surface structure of urushi film depends on protrusions that occur due to aggregation of water-soluble phase beneath the surface. In contrast, high temperature-hardened film surfaces showed crater-shaped depressions, which also decreased in size with the 'kurome' and roll-mill treatments. Such craters may be formed due to rapid evaporation of water from water-soluble phase near the surface and hence their size was affected by the dispersion of water-soluble phase. Nano-scale observations showed that film surfaces of sap and 'kurome'-treated specimens hardened without high temperature were both filled with small globular structures. The dimension of these structures was smaller for the 'kurome'-treated (20-40nm) than the sap film (30-60nm), also suggesting that the dispersion of water-soluble phase might affect nano-structures of urushi film.

Keywords : AFM, Oriental lacquer, Dispersion, Coating film, Surface structure

原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、漆液中の水相成分の分散状態および加熱処理 (焼き付け乾燥) が、硬化後の漆塗膜の表面構造に及ぼす影響を検討した。生漆 (きうるし), 「くろめ」によりやや分散の進んだ透素黒目漆 (すきすぐろめうるし), およびロールミルによりさらに高分散処理された透素黒目漆を常温高湿で硬化させた塗膜の表面には、それぞれ高低差200

* 1 独立行政法人森林総合研究所 Forestry and Forest Products Research Institute

* 2 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

nm 以上, 100~200nm, および100nm 以下の山状の隆起が多数観察され, 水相成分の分散の程度が高いほど平滑な表面であった。これは, 漆塗膜の表面の隆起構造が, 塗膜表面の直下に存在する水溶性多糖の粒子によって形成されるとした大藪らのモデルを支持する結果である。一方, 焼き付け硬化させた漆塗膜表面には, 凹部がクレーターのようになん点に在し, この場合も, 水相成分の分散の程度が高いほど, 凹部の径, 深さが小さく平滑な表面であった。このクレーターは, 表層付近の水相成分から水が急激に蒸発して形成されたと推測される。さらに高分解能観察の結果, 生漆および透素黒目漆の塗膜表面 (常温高湿硬化) が, それぞれ径30~60nm および20~40nm の微細な粒状構造体に覆われていたことから, 漆液中の水相成分の分散状態が漆塗膜のナノ構造にも及ぶ可能性が示唆された。

Keywords : AFM, 漆, 分散, 塗膜, 表面構造

1. 緒 言

木材の塗装は, 表層の保護, 美化, および機能的付与のための有効な手段である。漆は古くから我が国を代表する天然塗料であり, 高い耐久性, 耐水性と優れた質感の付与を長所として, 現在でも工芸品などの塗装によく用いられる。漆は独特の造膜メカニズムと塗膜構造を有しており, これは漆塗膜の性能発現と密接に関連することが知られている^{1,2)}。したがって, 漆の塗膜構造を精査し, その造膜メカニズムに影響を及ぼす因子を明らかにすることにより, 構造-性能の制御が容易になり, 漆を様々な木質部材の表層の耐久化処理に用いるなどの新たな研究展開が可能になると期待される。

漆は, ウルシオール (図 1 a) に糖タンパクが分散している油相, 水分にゴム質 (水溶性多糖類) が溶けた水相, および両相に分配した酸化還元酵素ラッカーゼから成る W/O 型エマルジョンであると考えられている^{1,2)}。その硬化過程では, ラッカーゼの作用によりウルシオールが重合するとともに, 水相から析出した多糖類がウルシオール相に分散するため, 2 相系の塗膜構造が形成される¹⁻³⁾ (図 1 b)。この構造は, 漆塗膜の力学的性質や光沢などの物性値だけではなく, 紫外線等による漆塗膜の劣化メカニズムにも影響することから¹⁻³⁾, これまで, 光学顕微鏡⁴⁾, レーザー顕微鏡⁵⁾, 顕微干涉計⁶⁾, 走査型電子顕微鏡 (SEM)¹⁻⁴⁾, あるいは表面粗さ計³⁾などの手法により, 精力的に構造解析がなされてきた。

近年, 漆液の成分比あるいはエマルジョンの分

散状態を制御して, 硬化後の塗膜構造を調整する技術が進歩したこと⁷⁾, また, 漆塗膜のナノオーダーの基本構造に関し, これまでのコア (ウルシオール)-シェル (多糖, 糖タンパク, ウルシオール錯体) モデル^{1,2)} (図 1 c) に対し, ウルシオール逆ミセルモデル⁸⁾ (図 1 d) が提案されたことから, 漆塗膜の構造をより詳細に解析する必要性が高まっている。このような目的には, 電子顕微鏡と同等以上の分解能を有し, 表面構造の 3 次元解析に優れた走査型トンネル電流顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) が有用であると考えられるが, 漆塗膜の観察例⁹⁻¹¹⁾は比較的少ない。

市川は⁹⁾, STM を用いて, 透ろいろ漆 (ろいろ: 上塗りの後, 艶を出すために行う研磨加工) の塗膜表面を観察し, 表面が緩やかな凹凸 (最大粗さ320nm) に富むこと, また, ろいろ加工の進行とともに, 表面粗さが減少することを報告した。渡部ら¹⁰⁾は, 湿度を変えて硬化させた透ろいろ漆の塗膜表面 (ろいろ加工無し) を AFM 観察し, 表面のミクロンオーダーの粒子状の起伏の大きさが硬化湿度に依存すること, この粒子状の起伏がさらに微細なナノオーダーの粒子によって構成されることを報告したが, 表面の起伏の大きさおよび微細粒子の具体的な寸法は示されていない。Lu ら¹¹⁾は, 生漆と黒目漆 (くろめ: 攪拌・加熱による生漆成分の分散と含水率の調整) の塗膜を AFM 観察し, それぞれの表面に径約 2 μm および径約 1 μm の窪みが存在したことを報告した。

本研究では, AFM を用いて硬化前の漆液中の水

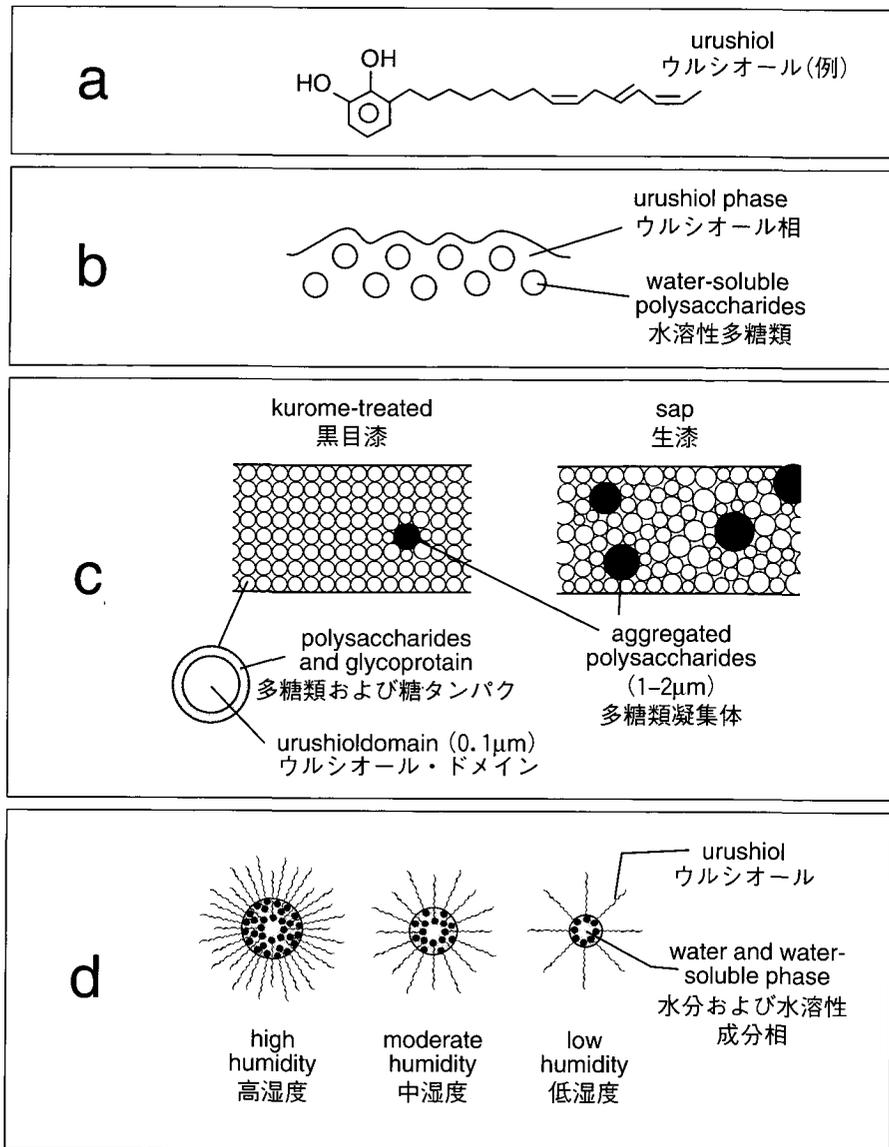


図1 (a) ウルシオールの化学構造, (b) 漆塗膜の表層構造モデル³⁾, (c) コア(ウルシオール)ーシェル(多糖, 糖タンパク, ウルシオール錯体)構造のミクロゲル²⁾を基本単位とする生漆(右)¹⁵⁾および黒目漆塗膜(左)^{2, 15)}の微細構造モデル, および (d) ウルシオールの逆ミセルを基本単位とするモデル⁸⁾.

Fig. 1 (a) Chemical structure of urushiol, (b) a surface structure model of urushi film³⁾, (c) ultrastructure models for sap(right)¹⁵⁾ and kurome-treated(left)^{2, 15)} urushi films in which shell-core gels are supposed to be formed²⁾, and (d) a model of reversed urushiol micelles which are supposedly formed during urushi hardening⁸⁾.

相成分の分散状態, および硬化時の熱処理が硬化後の漆塗膜の表面構造に及ぼす影響を解析した。さらに, 高倍率観察においては, 通常の表面形状観察に加え, 微細構造の観察に有用な位相像観察も行い, これまでの走査型電子顕微鏡 (SEM) および AFM 観察の結果と比較した。

2. 試料と方法

①中国産生漆, ②透素黒目漆, ③高分散処理透素黒目漆の3種類の漆を用いた。②と③は, ①と同

じロットから作られた精製漆である (有田島漆店製)。①中国産生漆は, ウルシノキ (*Rhus verniciflua* Stokes) から採取した原液をろ過し, 樹皮等の混入物を除いたものである。②透素黒目漆は, 前述した「くろめ」により生漆の成分を適度に分散させ, かつ30%程度含まれる水分を3~4%まで減少させたものであり, 精製過程において添加物を加えない透漆(すきうるし)として調製した。なお, 「くろめ」は20kg程度の生漆を平らな大きな鉢に入れ, 木製の片持ち羽を回転させながら加熱するこ

とであり、ラッカーゼによるウルシオール¹²⁾の酵素重合を少しずつ進行させる反応工程でもある¹²⁾。
 ③高分散処理透素黒目漆は、大藪ら⁷⁾の方法に基づき、3本ロールミルを用いた精製方法により物理的に生漆水相成分の分散状態を向上させたものである。これらの漆試料をガラス板にアプリケーションを用いて約25 μm の膜厚に塗布し、23 $^{\circ}\text{C}$ 、70% RH(常温高湿硬化)、あるいは180 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の乾燥条件で硬化させた。後者は焼き付け乾燥法と呼ばれ、従来、金属への漆塗膜の付着性向上を目的として用いられてきた伝統的手法に基づくものである¹³⁾。

AFM 観察には、デジタルインストルメンツ社(現ピーコ社)製 Nanoscope IIIa を用いた。先端の曲率半径5~15nmの探針を搭載した長さ225 μm 、バネ常数1~5 N/mのシリコン単結晶探針を用い、タッピング (AC) モードにより、高さ像と位相像を得た¹⁴⁾。カンチレバーの加振周波数は78~79KHz、加振電圧は360~400mV、走査周波数は1.0~3.0Hzとした。AFM タッピングモードでは、カンチレバーをZ方向(深さ方向)に振動させて試料表面に近づけ、カンチレバーの振幅が、探針と試料表面の間に作用する物理力(原子間力)を受けて自由振幅から一定量減少するように探針と表面間のZ方向の距離を制御しつつ、試料をXY方向(面方向)に走査して表面形状を画像化する(高さ像)。タッピングモード実行中の探針が、硬さ、粘弾性、摩擦力あるいは吸着力などが異なる領域を走査する際、または微小な物体の端部(エッジ)部分を走査する際には、カンチレバーの振動位相にずれが生じるため、この位相のずれた部

分を画像化すると位相像が得られる¹⁴⁾。位相像観察においては、探針-試料間の距離が短いとき、すなわち両者の間に作用する物理力が相対的に強いとき(例えば、自由振幅値の50%以下になるまで試料-探針間を接近させたとき)、表面の硬さの違いをより効率的に検知できる可能性があるが、今回の観察では、微小部分における物体の端部(エッジ)部分を強調し、その形状を詳細に明らかにすることを目的としたため、比較的弱い力条件(自由振幅値の85~90%)で観察した。

得られた AFM 像は、Nanoscope ソフトウェアにより各スキャンラインのZ方向のオフセットを補正した。なお、ナノオーダーの観察については、微細構造の観察を容易にするため、Z方向のオフセットに加え、波長の長い凹凸の寄与を弱める補正処理(バックグラウンド除去)とコントラスト増強処理も行った。

3. 結果と考察

3.1 漆液の分散状態と硬化条件が漆塗膜の表面構造に及ぼす影響

図2は、20 \times 20 μm^2 の面積から得た常温高湿硬化(酵素反応)による各漆塗膜表面の AFM 高さ像を3次元表示したものである。AFM 観察により、これまで観察が困難であった高分散処理漆塗膜の表面形状を、3次元かつ定量的に明らかにすることができた。図2において、①生漆>②透素黒目漆>③高分散処理透素黒目漆の順に表面の凹凸が激しく、山状の凸部から谷状の凹部までの高低差は、それぞれ200~750nm、100~200nm、100nm以下であった。また凸部の径は、それぞれ10 μm 、4

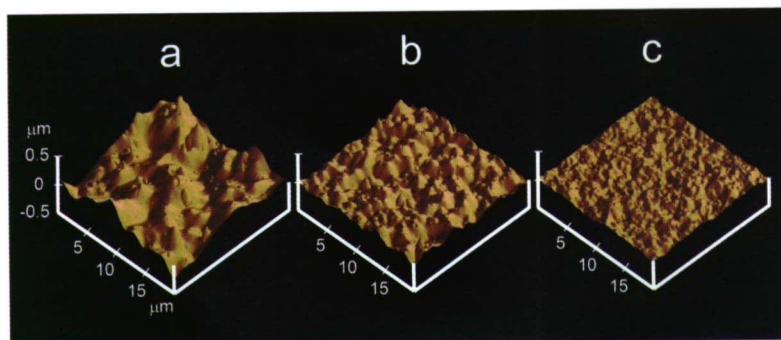


図2 常温高湿硬化(酵素硬化)させた(a)生漆、(b)透素黒目漆、および(c)高分散処理透素黒目漆の塗膜表面のAFM像。

Fig. 2 AFM topographic images of naturally (enzymatically) hardened film surfaces for (a) sap, (b) kurome-treated, and (c) kurome-treated plus roll-milled urushi.

μm, 2 μm 以下であった。大藪ら³⁾は、光学顕微鏡観察によりウルシオール中の水相成分の粒径が、生漆で数~5 μm, 素黒目漆で1 μm, 高分散処理後ではそれ以下であることを示し、水相成分の分散状態が良好で、粒径が小さいほど硬化後の漆塗膜の光沢が高いことを指摘した。今回の AFM 観察結果も、水相成分の分散状態の善し悪しを反映していると考えられ、それぞれ、分散の悪い漆（生漆）、ふつうの漆（素黒目）、非常に良好な漆（高分散）の典型と見なせる。また、3 試料とも凸部の頂上付近にしばしば窪みが認められ、またそのような箇所において、球形の構造体の一部と見なせる部分が観察されることがあった。これは、漆塗膜の表面の隆起構造が、塗膜表面の直下に存在する水溶性多糖の粒子により形成されるとする大藪らのモデル³⁾（図 1 b）を支持する結果であり、その粒子の一部が表面に露出し、観察されたと推測される。

図 3 は、20×20 μm²の面積から得た焼き付け各漆塗膜の表面高さ像を 3 次元表示したものである。図 2 の常温高湿硬化試料と最も異なる点は、山状の凸部がほとんど見あらず、比較的平坦な表面に大きさの異なる凹部がクレーターのように点在していることである。これは、加熱乾燥の過程で、表層付近の水相成分粒子から急激な水の蒸発が起こり、クレーター状の凹部が形成された結果であると推測される。凹部の径の大きさは、①生漆>②透素黒目漆>③高分散処理透素黒目漆の順に大きく、それぞれ 7 μm, 3 μm, 2 μm 以下であり、凹部による高低差は、それぞれ、500nm, 70nm, 20nm 以下であった。これらの値は、常温高湿硬化

した漆塗膜の凸部の寸法と比較的近いものであり、焼き付けの場合にも水相成分の分散状態の善し悪しが、凹部の寸法を左右したと考えられる。

3.2 ナノオーダーの観察

図 4 は、②透素黒目漆の常温高湿硬化塗膜表面から得た高倍率の高さ像 (a), バックグラウンド除去-コントラスト増強処理後の高さ像 (b), および位相像 (c) であり、上段（観察面積：750×750 nm²）, 中段（300×300 nm²）, 下段（100×100 nm²）の順に倍率が高い。この図では、高さ像を 2 次元表示しており、図中で色の明るい箇所ほど高い位置にある。なお、高さ像 a における最も明るい色と濃い色の高低差は、上・中段 10 nm, 下段 2 nm であるが、b では補正処理のために高さ情報が不正確である。高さ像 a には、径 20~40 nm 程度の粒状構造体が無数に観察され、これらの構造体の存在による表面の凹凸差は数 nm 程度であった。この構造は高さ像 b と位相像 c でより明瞭に認められ、粒状構造体が観察面を一様に埋め尽くしている様子が観察された。高さ像 b では、波長の長い高低変化がバックグラウンド除去により弱まったこと、また位相像においては、もともと長波長の高低変化が結像に寄与しにくいいため、それぞれナノオーダーの微細な構造体がマイクロオーダーの高低差の中に埋没せずに観察されたと考えられる。

図 5 は、①生漆について同様に観察した結果である。生漆の場合、素黒目漆に比べるとやや大きめの、径 30~60 nm 程度の粒状構造体が観察表面を一様に埋め尽くしている様子が観察された。この結果は、漆液中の水相成分の分散状態が漆塗膜のナノ構造にまで及ぶ可能性を示唆している。し

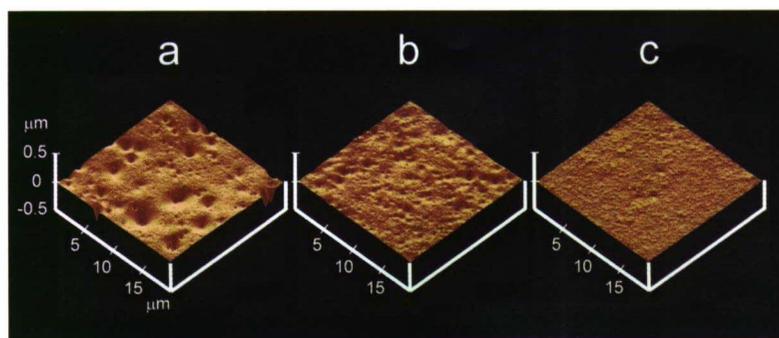


図 3 高温乾燥させた (a) 生漆, (b) 透素黒目漆, および (c) 高分散処理透素黒目漆の塗膜表面の AFM 像。
Fig. 3 AFM topographic images of high-temperature hardened film surfaces for (a) sap, (b) kurome-treated, and (c) kurome-treated plus roll-milled urushi.

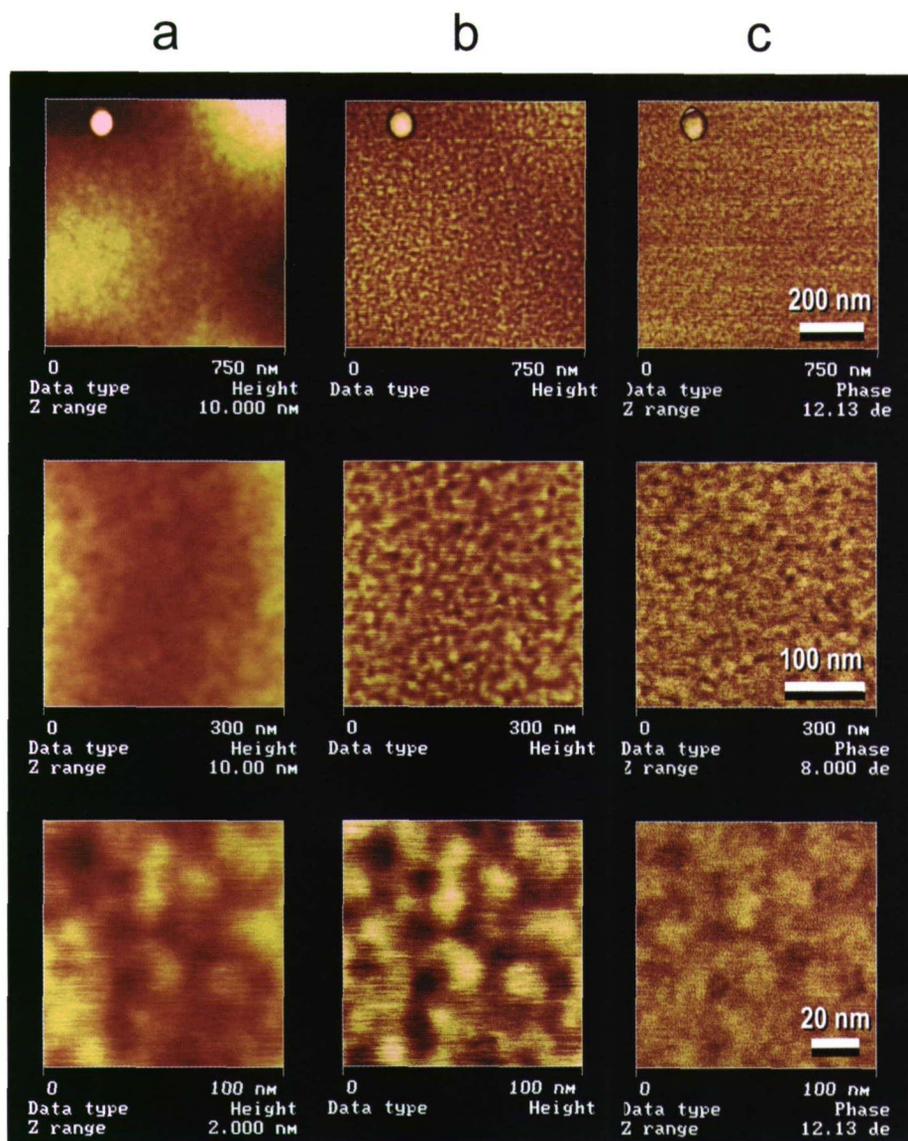


図4 常温高湿硬化させた透素黒目漆塗膜表面の (a) 高さ像, (b) バックグラウンド除去-コントラスト増強処理後の高さ像, および (c) 位相像.

Fig. 4 (a) AFM topographic, (b) background-removed and contrast-enhanced topographic, and (c) phase-detection images of film surface for kurome-treated and naturally hardened urushi.

かし、両試料間で粒状構造体の大きさを正確に比較するためには、さらに観察箇所を増やす必要がある。AFM の特性として注意すべき点は、数 nm ~ 数十 nm 幅の構造体を観察する際に、探針の先端が試料を回り込むため、実際の構造体よりも幅が広めに計測されることである。同一の探針を用いたとしても、観察中に先端の形状が変化することがあるため、このような検討には、数多くの観察例が必要である。

漆塗膜中の数十 nm オーダーの粒状構造体 (図 1c) については、従来から、切断-エッチング-SEM 観察による熊野谿の報告^{1,2)}がある。今回の観察はこれを支持し、20~60nm 程度の微細粒子

が、漆塗膜構造の基本単位であることを示唆している。熊野谿は、初期の報告¹⁾において、このような微細粒子が、「くろめ」における漆液中の相変化とともに形成されると推定したが、その後、同様の構造体が生漆塗膜にも存在すると報告した²⁾。今回の観察結果は、後者の報告を支持するものであり、「くろめ」の有無にかかわらず、径数十 nm の粒状構造体が構成されることを示している。また、生漆塗膜において粒状構造体の径がやや大きめであったことは、Obataya ら¹⁵⁾が熊野谿のモデルをもとに提示したモデル (図 1c) と一致する。しかし、このような微粒子が、熊野谿ら^{1,2)}の提案するコア (ウルシオール) - シェル (多糖, 糖タン

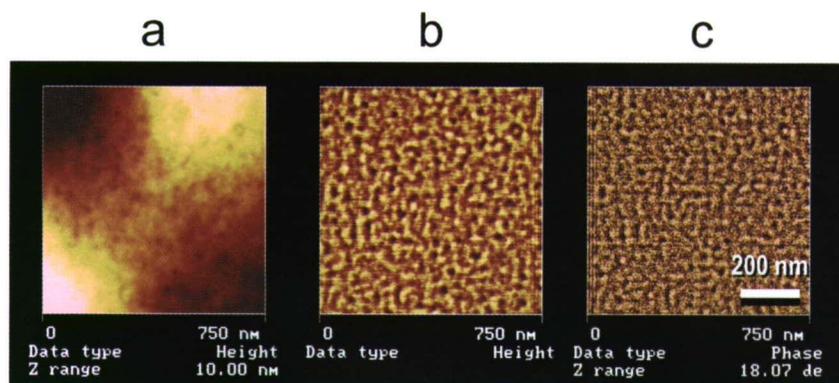


図5 常温高湿硬化させた生漆塗膜表面の (a) 高さ像, (b) バックグラウンド除去-コントラスト増強処理後の高さ像, および (c) 位相像.

Fig. 5 (a) AFM topographic, (b) background-removed and contrast-enhanced topographic, and (c) phase-detection images of film surface of naturally hardened urushi sap.

パク, ウルシオール錯体) 構造のマイクロゲルであるかどうかについては, 形態観察の結果のみから判断するのは不十分であるため, 今後の多角的な検討が必要である。また, 渡部ら¹⁰⁾が指摘したように, SEM 観察前のエッチング処理による表面構造の損傷の影響についても再検討する必要がある。一方, AFM 観察では, エッチングや金属コーティングなどが不要であり, 試料にアーティファクト(人工形成物)を導入する危険性が比較的少ない。しかし, AFM には, 上記した探針の回り込み効果に加え, スキャナーの可動範囲の限界などの弱点もあるため, 今後の漆塗膜の構造解析においては, AFM と SEM のそれぞれの利点を活かした相補的な観察が望まれる。

熊野谿²⁾は, FTIR-ATR の結果から, 漆塗膜の最表層とその直下の層とでは糖タンパクと多糖の分布状態が異なり, ウルシオールの重合反応様式にも差異があるとしている。今回の観察(漆塗膜最表層)と, 熊野谿^{1, 2)}の断面 SEM 観察(漆塗膜内部)の結果を比較すると, 数十 nm 程度の微細粒子が漆塗膜構造の基本単位を成すという点で類似している。このことから, 仮にウルシオールの重合様式が表層と内部で異なるとしても, 基本構造である粒状構造体の形成には大きな差異がない可能性がある。このことを確かめるため, 断面についても AFM による高分解能観察を行い, 最表層と内部の粒子構造を詳細に比較・検討する必要がある。

近年, 渡部ら⁸⁾は, 漆塗膜の基本構造の形成が, ウルシオール逆ミセルの形成と, 大気中からの水

分を吸収した逆ミセルの成長に支配されるとするモデルを提案した(図1d)。渡部ら¹⁰⁾は, ウルシオールの分子構造を考慮すると, 親水基の占める割合が低い上に末端に偏っているため, 熊野谿が提案したようなマイクロエマルジョンの状態に留まらず, さらに発展した逆ミセル構造を取りやすいと推定している。彼らのモデルによれば, 湿気に暴露される漆液の表面付近において, ウルシオール逆ミセルが形成され, これが表層付近の水分および酵素を含む親水成分を包み込んで表面から内部へと移動し, 硬化反応が表面から内部へと伝達されることになる。渡部らは当初, 漆が高湿度下で硬化する場合, 逆ミセル構造が径1 μm にまで生長する可能性を指摘したが⁸⁾, その後 AFM で漆塗膜表面に観察されたマイクロオーダーの凹凸については, 純粋な逆ミセルではなく, 表層で成長した親水粒子の表面にウルシオールが配位したマクロエマルジョンに起因すると考えた¹⁰⁾。これは, 大藪らのモデル³⁾(図1b)および本研究の結果・考察内容と矛盾しない。また, ナノオーダーの観察結果については, 筆者らが観察した径数十 nm の粒状構造体の存在は, 渡部ら¹⁰⁾の観察結果と一致するものである。これらナノオーダーの構造体が, 渡部らのいう逆ミセルに相当する可能性もある。彼らの提案に基づけば, 今回の観察に供した試料の硬化条件が湿度約70%であったため, 比較的成長に乏しい小さなミセルが観察されたことになる。今後, 高湿度下におけるミセル成長説を検証するためには, 様々な湿度条件下で漆を硬化させ, 塗膜表面および断面における粒状構造体の

大きさの変化を検討する必要がある。

4. 結 論

生漆、透素黒目漆、高分散処理透素黒目漆を常温高湿あるいは焼き付け乾燥した漆塗膜の表面構造を AFM 観察した。常温高湿で硬化させた生漆、透素黒目漆、高分散処理透素黒目漆の漆塗膜表面には、それぞれ高低差200nm 以上、100~200nm、および100nm 以下の隆起が観察され、水相成分の分散の程度が高いほど表面が平滑であることがサブミクロンオーダーで示された。焼き付け乾燥された漆塗膜の表面には、クレーター上の凹部が点在し、水相成分の分散が高まるほど、凹部の径が小さく平滑な表面であった。これは、焼き付けにより、水相成分粒子から水の急激な蒸発が起こったためであると推測された。さらに、高分解能観察により、生漆および透素黒目漆の塗膜表面（常温高湿硬化）が、それぞれ径30~60nm および20~40nm の微細な粒状体を基本構造とすることが示され、漆液中の水相成分の分散状態が漆塗膜のナノ構造にまで及ぶ可能性が示唆された。

AFM は、電子顕微鏡と同等以上の分解能を有し、かつ微細な構造の3次元解析においては他の手法の追従を許さない。さらに、金属コーティングやエッチングなどが不要であり、試料にアーティファクト（人工形成物）を導入する危険性が比較的少ない。AFM は、漆塗膜の構造解析において、硬化条件の影響や劣化メカニズム等の解析に大いに役立つと考えられる。

引用文献

- 1) 熊野谿従：ウルシオール反応性からみた天然漆材料の特徴, *Jasco Report* (株)日本分光, **33** (2), 15-29(1991).
- 2) 熊野谿従：耐久性漆-コアセル型ミクロゲルを緻密に生成し風化・劣化により自己再生する塗料, *色材*, **70**, 808-819 (1997).
- 3) 大藪 泰, 阿佐見徹, 小川俊夫：促進耐候試験による漆塗膜の劣化過程, *マテリアルライフ*, **10**, 43-51 (1998).
- 4) 見城敏子, 桐生春雄：カシューと漆の塗料学 (5)うるしの液と塗膜の機器分析, *塗装と塗料*, **44**, 69-79 (1988).
- 5) 渡部 修, 長井勝利：漆塗膜の光劣化と外観的評価, *日本化学会誌*, **1999**, 123-130(1999).
- 6) 阿佐見徹, 大藪 泰：漆塗膜の表面特性に関する研究(第3報)漆膜の表面形状とその発現のメカニズム, *京都市工業試験場研究報告*, **20**, 74-79 (1992).
- 7) 大藪 泰, 阿佐見徹, 山本 修, 田嶋秀起：3本ロールミルによる新精漆法, *色材協会誌*, **65**, 349-355 (1992).
- 8) 渡部 修, 長井勝利：漆塗膜の内部構造と光劣化反応, *日本化学会誌*, **1999**, 113-122(1999).
- 9) 市川太刀雄：漆塗膜表面の劣化と STM 観察, “走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡利用技術集成”, ナノ表面研究会編, ティー・アイ・シー, 1994, pp.69-75.
- 10) 渡部 修, 高瀬つぎ子, 長井勝利：原子間力顕微鏡による漆塗膜の観察, *色材*, **76**, 337-341 (2003).
- 11) Lu, R., Harigaya, S., Ishimura, T., Nagase, K. and Miyakoshi, T.: Development of a fast drying lacquer based on raw lacquer sap, *Progress in Organic Coatings*, **51**, 238-243 (2004).
- 12) 永瀬喜助, 神谷幸男, 穂積賢吾, 宮腰哲雄：漆液の反復「くろめ」によるウルシオールの変化と低湿度環境における自然乾燥性発現の関係, *日本化学会誌*, **2002**, 377-384 (2002).
- 13) 木下稔夫, 上野博志, 中里壽克, 宮田聖子：伝統的焼付漆技法の研究-漆の焼き付け(高温硬化)に関する研究(1)-, *保存科学*, **37**, 34-45 (1998).
- 14) 松井宏昭, 片岡 厚, 白石信夫：含フッ素アクリレートグラフト重合したシアノエチルセルロースの表面特性, *木材学会誌*, **46**, 475-482 (2000).
- 15) Obataya, E., Furuta, Y., Ohno, Y., Norimoto, M. and Tomita, B.: Effects of Aging and Moisture on the Dynamic Viscoelastic Properties of Oriental Lacquer (Urushi) Film, *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 2288-2294 (2002).

(2006. 6. 7 受付)

(2006. 9. 15 受理)