

生漆化学

蔡 奋 编写



贵 州 人 民 出 版 社

生 漆 化 学

蔡 奋 编写

贵 州 人 民 出 版 社

一 九 八 六

生 漆 化 学

蔡 奋

贵州人民出版社出版发行

(贵阳市延安中路5号)

责任编辑 方 爽

贵州新华印刷二厂印刷 贵州省新华书店经销

787×1092毫米 32开本 13.5印张 286千字

1987年2月第1版 1987年2月第1次印刷

印数1—2,300

书号13115·66 定价2.85元

内 容 简 介

本书包括生漆的化学和生漆的施工应用两部分内容。第一部分着重介绍了漆酚的化学结构、化学性质、人工合成方法；漆酶的性质、成分、人工培养方法；生漆的其他成分的有关性质以及生漆的干燥机理。第二部分着重介绍了工艺漆、漆酚清漆等的加工精制方法；生漆的化学改性；生漆的施工、应用以及分析、鉴定方法。

本书可供化学化工、轻工、纺织、工艺美术、外贸等部门有关工作者参考。

目 录

引言	(1)
一、生漆化学	(3)
(一) 漆酚	(7)
1. 漆酚的化学结构	(16)
2. 漆酚的化学性质	(31)
3. 漆酚的人工合成	(60)
4. 漆酚同系物的合成	(88)
5. 漆酚类似物的合成	(103)
6. 烷基苯酚的合成	(109)
参考文献	(114)
(二) 漆酶	(117)
1. 漆酶的性质	(119)
2. 漆酶的成分	(128)
3. 漆酶中的铜离子及其作用	(129)
4. 漆酶的人工培养	(138)
5. 漆酶的其他用途	(150)
参考文献	(153)
(三) 生漆的其他成分	(156)
1. 水分	(156)
2. 树脂质	(168)
3. 烃类	(171)

4.生漆的非酚含氧成分	(173)
5.其他成分	(178)
参考文献	(181)
(四) 生漆的干燥机理	(182)
1.实验依据和分析	(182)
2.生漆常温自然干燥的成膜机理	(204)
3.生漆的加热聚合	(213)
参考文献	(217)
二、生漆的施工应用	(219)
(一) 生漆的加工精制	(230)
1.工艺漆	(232)
2.漆酚清漆	(244)
3.其他加工方法	(247)
附录：日本生漆标准	(252)
参考文献	(254)
(二) 生漆的化学改比	(255)
1.漆酚的分离	(255)
2.漆酚缩醛树脂	(257)
3.漆酚乙烯基清漆	(287)
4.漆酚元素有机化合物	(301)
5.其他漆酚清漆	(307)
6.腰果酚的利用	(317)
参考文献	(328)
(三) 生漆的施工及应用	(329)
1.影响漆膜性能的因素	(330)
2.各种油性物质对生漆的影响	(349)

3.钢铁设备施工	(371)
4.生漆在非金属材料上的施工	(378)
5.生漆施工中最常出现的疵病及原因	(380)
6.生漆的应用	(381)
7.漆器	(393)
8.生漆的毒性	(395)
参考文献	(403)
附录	(405)
中华人民共和国国家标准UDC667.6生漆GB4384—84	

引 言

生漆又称天然漆、土漆、国漆、大漆，是漆树经人工砍割从韧皮层分泌出来的天然乳胶漆，是最古老的天然涂料，使用历史超过六千年，影响所及涉及各个领域。在古代，生漆曾是我国进行文化传播的重要工具，漆器成为中华民族辉煌灿烂文化宝库中的一个珍贵的组成部分，漆器反映各个时代的文化艺术水平，记录着各个时期的人情风物，是研究古代社会的证据之一。过去，上至封建帝王的宫殿、棺槨、神像、礼品，下至老百姓的生产工具、生活用品、作战武器都要使用生漆。生漆及其制品是我国对外文化交流、对外贸易的重要组成部分。漆器和丝绸自古就是我国闻名的特产，加上生漆漆膜具有良好的性能，耐酸、耐溶剂、防潮、防腐，在土壤自然环境中的耐久性等都是其他涂料所不可比拟的。现代还没有一种涂料的综合性能超过生漆，因而生漆被称为“涂料之王”和“国宝”。

我国人民使用生漆的具体年代说法不一，许慎《说文》：“漆本作𣎵，其字象汁自木出而滴下之形也。”可以认为在象形文字之前，也就是六千年前，我国人民已经认识生漆。1973年，河北藁城县台西村的商代遗址中发现的物品中已有薄板脱胎漆器，据报道：“虽然胎已腐朽，但据残片观察，有些仍然能够看出器形，有盂有盒，花纹分鬻鬻纹、夔纹、兽纹、蕉叶纹几种，均为朱漆地黑漆花，有的花纹上嵌有磨制成圆形、方形、三角形嫩绿色的松石，色彩绚丽鲜明，漆面乌黑发亮，很少杂质，比例匀称。”说明在公元前16~11世纪的商代，对生漆的

使用已掌握了很高的技术。古籍如《禹贡》、《周礼》、《春秋左传》、《韩非子》、《史记》……都有关于生漆的论述，相传我国古代哲学家庄子尝为漆园吏*。在各地博物馆也都保存有大量的千年以上的漆器。

远在一千年前我国已有关于生漆的专著，《宋史·艺文志》记载朱遵度著有《漆经》，可惜已经失传，内容不详；明朝名艺人黄成著有《髹漆录》，分乾、坤两集共186条，总结古代经验，涉及到制造漆器的各个方面。此书是手抄孤本，传到日本，成为不外传的秘本，1926年我国才得到副本刊印行世。国外开展对生漆的化学研究将近百年，真正的发展则是本世纪五十年代。近年来取得重大突破，生漆的主要成膜物质三烯漆酚已经能够人工合成，促进生漆聚合固化的漆酶已能够从其他物质制取，细菌发酵法制造漆酶也已进入中间规模的实验阶段。随着对生漆化学的研究，发现一些引人入胜的问题，例如当代化学家无法用四个电子将氧还原成水，生漆中的漆酶却具有这种能力，弄清这种机理用于设计催化氧电极，将能够制造高效燃料电池；漆酚的金属化合物具有特殊性能，应用现代技术探明过去无法解决的生漆化学问题，必将促进生漆的发展。

生漆组成的复杂性，化学变化的多样性给研究工作带来一定的困难，我国在生漆的研究和应用上，有的方面居于领先地位，有的则不如人家，随着化学工业的高度发展，生漆在涂料中的地位正受到挑战，生漆的应用自然也会受到影响，加强对生漆的研究，保留它的优良性能，扩大其使用范围，得到特殊的制品，是化学工作者的职责。

* 《史记·老庄申韩列传》

一、生漆化学

生漆为白色粘稠液体。把漆液放在显微镜下观察，可以见到大小不一的水珠悬浮在油状物中，属于“油中水球”型乳胶漆，组成极为复杂。主要成分是漆酚、漆酶、树胶质和水分。漆酚是生漆成膜的有效成分，占生漆总重40~70%，是邻苯二酚衍生物；漆酶对漆酚的氧化聚合起催化作用，是生漆常温干燥不可缺少的高分子催化剂，属邻、对位多元酚及多元胺氧化酶，漆酶连同其他蛋白质含量在10%以下；树胶质是天然乳化剂，使生漆的各种成分形成稳定的乳状液，并对漆膜的强度起作用，含量为3~5%；水是漆酶起催化作用不可缺少的成分，也是漆酚离子化的促进剂，占20~40%。生漆常温固化需要和空气接触，空气的湿度对于干燥速度和漆膜色泽有重要作用，过去有生漆无水不干、不见空气不干的说法，至于水在干燥过程的动力学研究则尚缺乏认真探讨。生漆除了这四种主要成分外，还含有多种物质。中国科学院植物研究所对中国生漆成分研究的结果已公开发表，分析到多种过去没有报道过的物质，计有10种脂溶性成分（非酚化合物）、18种含氧非酚成分、3种氨基酸、1种有机酸、还有多种微量成分和金属元素。金属元素中的铜以离子状态存在，对漆酚的氧化起决定性作用。

生漆成分随漆树的品种、产地、收割季节、割漆方法而异，产量还和割漆人员的技术水平有关，参见以下各表。

表 1

各 国 漆 液 分 析

产地	醇溶物 (%)	胶 质 (%)	含氮物 (%)	水 分 (%)	油分 (%)	含氮胶质 (%)	成膜成分
日本	65.40	5.22	4.71	22.92	1.73	9.93	漆酚
日本	70.10	7.20	1.52	19.70	1.48	8.72	”
中国	60.03	7.58	4.52	21.51	3.37	12.09	”
中国	62.50	7.04	2.25	26.19	1.97	9.29	”
北美	33.09	21.12	1.76	43.57	0.46	22.88	虫漆酚
泰国	58.44	1.70	1.50	35.02	3.25	3.20	缅甸漆酚
泰国	48.52	1.30	0.56	40.30	3.32	1.86	”
越南	48.87	1.75	1.40	29.79	20.18	3.15	”
柬埔寨	44.67	1.40	3.20	40.90	0.90	4.60	”

表 2

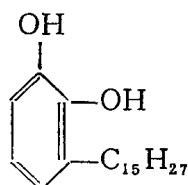
我 国 各 省 生 漆 成 分

成 分 \ 产 地		严州	贵州	徽州	四川 毛坝	陕西 大木	陕西 毛坝
酒精溶解物	热水溶解物(%)	0.21	0.22	0.55	1.41	0.02	0.18
	轻石油溶解物(%)	54.16	60.16	68.12	51.73	52.33	57.70
	轻石油不溶物(%)	3.12	0.58	0.88	2.14	3.33	1.15
酒精不溶物	树胶质(%)	3.48	6.12	4.81	9.01	6.00	4.97
	含氮物(%)	13.44	4.01	7.32	2.73	1.07	9.37
	漆酚用 $N/4Ba(OH)_2$ 滴定(%)	53.51	54.74	61.28	51.37	51.54	52.38
水 分(%)		26.80	30.59	19.92	35.38	35.94	28.69
油 分(%)		2.99	10.57	4.61	0.91	0.79	2.63

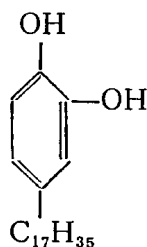
表 3 割漆时间与生漆成分

割漆时间 \ 成 分	水(%)	漆酚(%)	树胶质(%)	含氮物(%)
七月中旬至八月中旬	17.81	77.63	2.62	1.93
九月中旬至十月中旬	22.61	70.20	4.74	2.45
十月中旬至十一月下旬	23.60	66.66	7.54	2.47
十一月	27.60	64.14	6.46	1.78
盛 夏	—	94.0	—	—

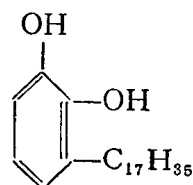
生漆的成分并不能完全反映漆的质量，漆的质量主要决定于两个因素：即漆酶的活性和漆酚的化学结构及含量。漆树科的品种很多，共79属约600种——我国有15属 34 种。品种不同不仅漆酚的含量有差别，而且漆酚的化学结构也不同。我国和日本的漆树为漆酚，中印半岛各国为虫漆酚，缅甸生漆为缅漆酚，其结构如下。



漆酚



缅漆酚



虫漆酚

酚环侧链不是单一成分，有饱和、单烯、双烯、三烯结构，同一组成的双链位置也不尽相同，象植物油一样其不饱和程

度不同，干燥性能也就不同，在漆酶活性相近的条件下共轭三烯的含量对干燥速度的影响极大，见表4。

表4 在相似漆酶活性下共轭三烯含量与干燥时间、二聚体增量的关系

漆	样	漆酶活性	共轭三烯含量(%)	干燥时间(分)	二聚体增量(注)
麻皮阳岗大木漆		1.02×50	75.24	26	3.97
核桃叶小木漆		1.00×50	71.25	35	3.11
毛叶柳树		1.00×50	67.06	37	
黑桃小木		0.74×50	60.00	36	3.02
高明大木		0.70×50	76.55	39	
毛叶小木		0.70×50	50.00	47	
红壳大木		0.57×50	65.15	33	3.29
罗泪大木		0.57×50	62.56	35	3.04
蛇皮小木		0.35×50	69.80	84	2.40
阳高大木		0.73×50	71.05	20	3.24

注：指生漆通氧气，搅拌反应二小时后，生漆的二聚体量减去反应前原漆中的二聚体量（由紫外吸收光度差表示）。

中国漆和日本漆的成分相同，在常温下能够自干，可以直接使用，缅甸漆和越南漆需经过化学加工才能使用，干燥后漆膜的动态粘弹性(E')和损耗($\tan\delta$)以及差热分析(DTA)和示差热解重量分析(DTG)也不同，见图1~2。

生漆质量是各个成分共同作用的综合结果，不能单凭一个成分断定它的性能，例如生漆久放以后虽然漆酚成分基本不变，但由于漆酶的活性降低以至于干燥速度很慢，甚至不能干燥。有关各个成分的作用，将分三个问题加以说明。

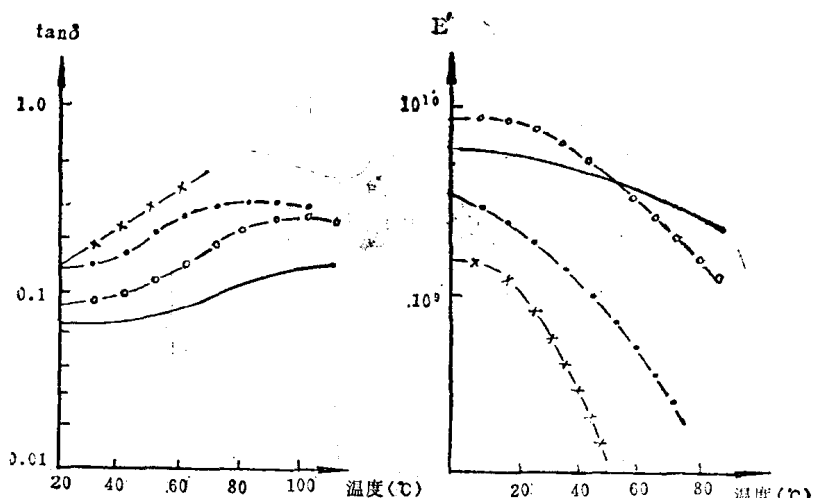


图 1 几种漆样的 E' 、 $\tan\delta$ 变化

日本漆—— 台湾漆—○—○— 泰国漆—●—●— 缅甸漆—×—×—

(一) 漆 酚

漆酚为黄色粘稠液体，溶于多种有机溶剂，不溶于水，比重0.9689(25℃)。初期的研究者用金属盐处理漆酚，产生含金属的沉淀，故误认是酸并称之为漆酸，以后证明是羟基与金属盐反应，又有人称为漆醇。根据结构分析和漆酚同系物的合成，证明漆酚是含有一个长侧链的邻苯二酚取代物，侧链的位置、碳原子数、不饱和程度因树种而异，漆酚是这一类混合物的统称，同一漆树的漆酚是几种不同侧链的混合物。漆酚不能用普通的物理方法进行分离，不能结晶也不能直接蒸馏，原因是它非常活泼易发生化学反应，受热时发生

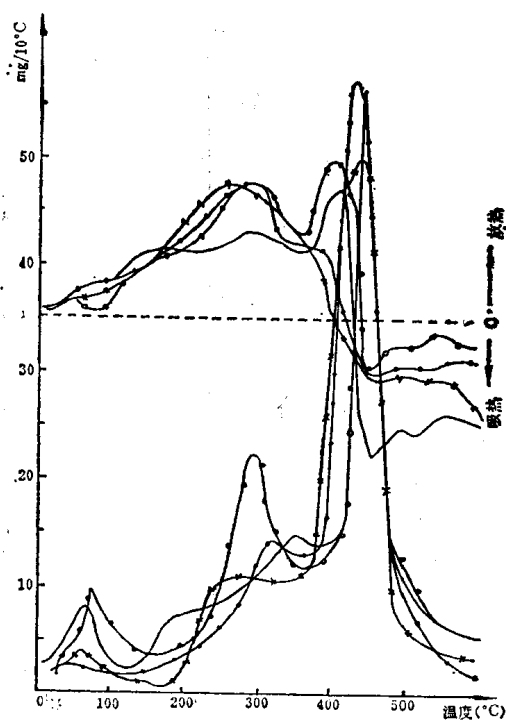
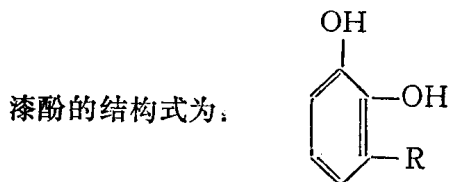


图2 几种漆样的DTA、DTG

日本漆—— 台湾漆—○—○— 泰国漆—●—●— 缅甸漆—x—x—

聚合，也能和空气中的氧作用发生氧化聚合。



其中 $R_1 = -C_{15}H_{31} = -(CH_2)_{14}CH_3$ (饱和漆酚)

$R_2 = -C_{15}H_{29} = -(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5CH_3$ (单烯漆酚)

$R_3 = -C_{15}H_{27} = -(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$ (双烯漆酚)

$R_4 = -C_{15}H_{27} = -(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_4-CH=CH_2$

$R_5 = -C_{15}H_{25} = -(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_3$ (三烯漆酚)

$R_6 = -C_{15}H_{25} = -(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

$R_7 = -C_{15}H_{25} = -(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_2-CH=CH-CH=CH_2$

$R_8 = -C_{17}H_{35} = -(CH_2)_{16}CH_3$ (虫漆酚)

还有异构虫漆酚，又称缅甸漆酚，侧链位于苯环的 4 位。

中国生漆漆酚侧链主要含 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_7 、 R_8 也有发现，各种成分的比例因各个单位的分析结果不完全相同，大多数资料表明我国生漆中三烯化合物的含量最高，平均加氢指数为 2，不饱和程度高是我国生漆质量高的原因之一。

福建师范大学^[3, 4]，对 5 个省 12 个漆样进行薄层分析，所得结论和大多数资料不同，12 种生漆的粗漆酚都含有共同的组分，但各组分含量悬殊甚大，其中 8 个漆样的饱和漆酚和三烯漆酚含量均高，而双烯和单烯含量甚少；1 个漆样饱和漆酚含量极高，另 3 种含量少，2 个漆样单烯漆酚和双烯漆酚含量较高。发现 4 种新的含酚成分，其乙醇萃取液与已知的 4 种漆酚一样受空气氧化颜色加深，用三氯化铁显色呈黑

表5 氧化色谱法各种生漆漆酚含量^[1]

生漆样品	各异构体含量(%)				各异构体相对含量(%)				色谱法 总酚 含量 (%)	乙酐化 法总漆 酚含量 %
	饱和	单烯	双烯	三烯	饱和	单烯	双烯	三烯		
毛坝大木漆	1.03	7.89	8.73	51.56	1.47	11.23	12.43	73.41	70.02	70.01
竹溪大木漆	1.31	10.90	12.60	50.05	1.75	14.55	19.90	66.80	74.92	74.63
合丰大木漆	0.74	5.76	10.45	40.39	1.29	10.05	18.23	70.46	57.32	56.60
安康大木漆	1.03	6.64	12.81	48.09	0.59	9.66	18.88	69.96	68.74	65.99
安康小木漆	0.53	8.65	8.71	42.36	1.14	14.32	14.42	70.12	60.41	60.56
金砂大木漆	0.39	9.94	5.49	36.55	0.74	18.98	10.49	69.80	52.37	56.52
酉阳小木漆	1.40	17.51	16.22	44.27	1.73	22.06	20.43	55.76	79.39	80.18
城口大木漆	0.58	5.89	12.18	39.52	0.99	10.10	20.89	67.79	59.33	58.30
建始大木漆	1.20	9.43	11.81	45.82	1.76	13.79	17.27	67.01	68.47	65.49