

# 環境に優しい水性塗料用紫外線吸収剤に関する研究（第2報）

—耐候性に及ぼすバイオマス成分の影響—

材料環境部

久間俊平 田栗有樹 帆秋圭司

矢野昌之

近年、気候変動等の環境問題から、カーボンニュートラルの達成と同時に産業競争力を高める取組みが重要になってきている。このような中、県内の家具・木工、建築、塗料産業では、低環境負荷でありながら、木質感を損なわない水性クリア塗料が求められており、耐候性の向上と更なる環境負荷の低減が必要である。本研究では、バイオマス含有成分を利用した下塗り塗料について耐候性向上を検討した。その結果、紫外線吸収や酸化防止の機能を有するルチンを利用することで、耐候性試験初期において色差変化を抑制できることが明らかとなった。また、シリコンを樹脂成分とすることで、撥水度の劣化を抑制できることが確認できた。

## 1. はじめに

近年、気候変動や地球温暖化等の環境問題から、カーボンニュートラルの達成と同時に産業競争力を高める取組みが重要になってきている。国においては「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されており、佐賀県においても、GX（グリーントランスフォーメーション）の推進に取り組んでいる。

このような中、県内の家具・木工、建築、塗料業界では、低環境負荷でありながら、木質感を損なわない塗料が求められている。水性クリア塗料は、木質感を損なわず VOC（揮発性有機化合物）排出量も少ないため低環境負荷であるが、耐候性に課題がある。また、持続可能なバイオマス資源由来材料の利用等、より一層の環境負荷低減に対する要求も大きい。

木材用水性塗料の耐候性劣化の原因は、紫外線や熱及び水による分解、水分吸収に伴う木材の寸法変化による塗膜剥離や割れ等が考えられる。特にクリア塗料は紫外線を透過させるため基材の木質部まで劣化するため、塗装物の耐候性に対し更に影響を与える<sup>1)</sup>。

当センターでは環境に優しい木材用水性塗料の耐候性向上を目指して研究を行っており、バイオマス資源由来原料を用いた木材用水性塗料の機能性添加剤の中で、撥水度と初期の保色性に対して紫外線吸収剤(UVA)の影響が大きいことを明らかにした<sup>2)</sup>。

また、高強度・高比表面積・分散性向上等の様々な

特性を有するセルロースナノファイバー(CNF)<sup>3)</sup>の利用により木材の色変化及び塗膜割れ等の劣化が抑制されることを報告した<sup>4)</sup>。これまでに得られた知見を基にして、昨年度は、木材用水性塗料の更なる環境負荷の低減を実現するため、CNFと共にバイオマス資源に含有され紫外線吸収能を有する芳香族化合物<sup>5)</sup>であるフェルラ酸について検討を行ったが、光反応性や添加方法等から十分な耐候性向上効果を得ることはできなかった<sup>6)</sup>。

本報では、CNFと共にソバや柑橘類等に含有され、紫外線吸収能や酸化防止能を有するルチンをUVAとして利用した塗料に関し木材塗装物の耐候性への影響について検討した結果を報告する。

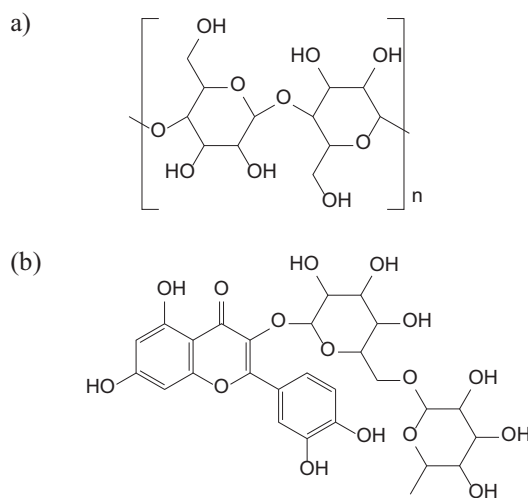


図1 構造式 (a)セルロース, (b)ルチン

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

低環境負荷のUVAとしてルチン（富士フィルム和光純薬製）をミキサーミル（ヴァーダー・サイエンティフィック製，MM 500 VARO）にて微細化して使用した。樹脂補強材及びルチンの水分散剤としてCNF（中越パルプ工業製，nanoforest-S B-SB1，竹原料，濃度 1.13%）を選定した。セルロース及びルチンの構造式について，図1に示す。また，水性クリア塗料の樹脂成分として，耐候性に優れたシリコンエマルジョン（信越化学工業製，KM-9772，濃度 40wt%）を用いた。その他，希釈溶剤としてイオン交換水（IEW）を使用した。

### 2.2 塗料の調製

樹脂成分，CNF分散液，UVA，IEWのうち，2種以上を混合振盪し，種々の水性塗料を調製した。それらの組成を表1に記載する。

### 2.3 吸光度測定

試薬の吸光度測定は，試薬をエタノールへ溶解させた後，石英セルを用いて，紫外可視分光光度計（島津製作所製，UV-3600）により測定した。

### 2.4 試験片

屋外暴露試験を実施するため，75mm×50mmのスギ材（板目，厚さ 5mm，研磨紙#240で研磨）に，始めに下塗りとして塗料①又は②を片面のみに1回塗布（刷毛，塗布量 100g/m<sup>2</sup>）し乾燥させた。次に塗料③を1回塗布（刷毛，塗布量 100g/m<sup>2</sup>）することで2層の試験片を作製した。比較試料として，下塗りなしに塗料③を1回（刷毛，塗布量 100g/m<sup>2</sup>）のみ塗布した試験片を作製した。

一般的な木製品を想定した促進耐候性試験を実施するため，100mm×50mmのレッドオーク材（板目，厚さ 10mm，研磨紙#240で研磨）に，始めに下塗りとして塗料②又は④を片面のみに1回塗布（刷毛，塗布量 100g/m<sup>2</sup>）し乾燥させた。次に上塗りとしてUVAを含有する市販アクリル系水性クリア塗料を2

回塗布（刷毛，塗布量 100g/m<sup>2</sup>）した。比較試料として，下塗りなしに市販アクリル系水性クリア塗料を2回（刷毛，塗布量 100g/m<sup>2</sup>）のみ塗布した試験片を作製した。ここで，1回目の市販アクリル系水性塗料の塗布乾燥工程後に研磨紙#400で研磨を行った。また，裏面及び端面にも同じ市販塗料を塗布し試験片を各2枚ずつ合計6枚を作製した。

### 2.5 表面観察

塗膜表面形状の観察には，走査電子顕微鏡（日立ハイテク製，SU5000）を用いて塗粒の分散状態を観察した。

### 2.6 色差評価

色差 ( $\Delta E^*ab$ ) の評価のために， $L^*a^*b^*$ 色空間における明度  $L^*$ ，色度  $a^*$ ， $b^*$  について，試験片毎に4か所ずつ測色計（コニカミノルタジャパン製，CM-700d）により測定し，平均値を計算に用いた。それぞれの塗装後の木材試験片を基準に，屋外暴露試験及び促進耐候性試験を実施した後の試験片の変化量  $\Delta L^*$ ， $\Delta a^*$ ， $\Delta b^*$  を求め，計算式 (1) から色差を算出した。色差 ( $\Delta E^*ab$ ) は値が小さいほど色変化が小さい。

$$\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \dots (1)$$

### 2.7 撥水度

塗膜の保護機能を確認するために，撥水度を測定した。森林総研法<sup>7)</sup>により塗装面に約 1g の IEW を滴下し，1分後に拭き取り，滴下前と拭き取り直後の試験片の質量を測定し，試験片に浸透しなかった脱イオン水の質量百分率を撥水度とした。数値が高いほど撥水度は高くなる。

### 2.8 屋外暴露試験

佐賀市において，試験片を南向き傾斜 45 度で，光酸化反応による色変化の大きい初期 15 日間 (12 月) に屋外暴露した。耐候性の評価として 5 日ごとの色差変化を測定した。

### 2.9 促進耐候性試験

屋外暴露試験を再現性良く，より短時間に試験するために，促進耐候性試験機（Q-Lab 製，Q-SUN Xe-3-HSE）を用いた。試験条件は，JIS K 5600-7-7（キセノンランプ法）に基づき放射照度を 60W/m<sup>2</sup>（ daylight フィルター利用，300nm-400nm），ブラックパネル温度を 50℃（色の変化を試験するため），試験槽空気温度を 38℃，乾燥期間中の相対湿度を 50% に設定し，ぬれ時間 18 分・乾燥期間 102 分のサイクルで実施した。耐候性の評価として試験開始前，100 時間，500 時間，700 時間及び 1000 時間経過時の色差変化及び撥水度を測定した。

表1 塗料の組成 (wt%)

試料名	シリコンエマルジョン	CNF分散液	ルチン	IEW
塗料①	—	88.5	—	11.5
塗料②	—	88.5	1.0	10.5
塗料③	50	—	—	50
塗料④	12.5	44.2	0.5	42.8

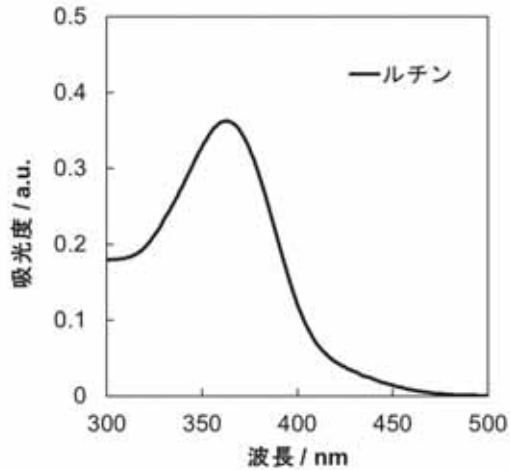


図2 ルチンの吸光度

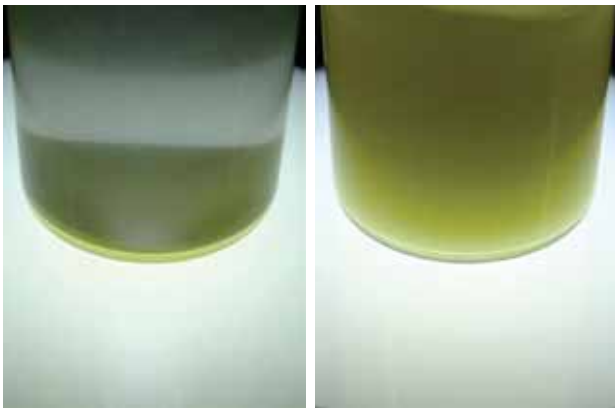


図3 ルチンの水分散に対する CNF の効果  
(左 : CNF 無し, 右 : CNF あり)

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 下塗り塗料としての評価

ルチンのエタノール溶液中での吸光度を図2に示す。このことから、ルチンは300nm~400nmの波長範囲で紫外線吸収能を有するため、紫外線による劣化を減少し、耐候性の向上が期待できることがわかる。

また、木材用塗料は一般的に複数の塗料を使った重ね塗りが行われている。下塗り塗料は塗装物外観への影響が小さいため、耐候性向上効果があれば、より多くの施工場面での利用が見込まれる。そこで、今回の塗料を下塗り塗料として検討を行った。

ここで、ルチンを IEW へそのまま添加した場合、溶解せず沈殿し UVA として利用できないため、CNF 分散液を利用することを検討した。試薬ルチンの水分散に対する CNF の効果を図3に示す。CNF 分散液を利用することにより、ルチンを水中に分散できることが確認された。

試料名	倍率 (×25,000)
塗料①	
塗料②	

図4 表面観察結果

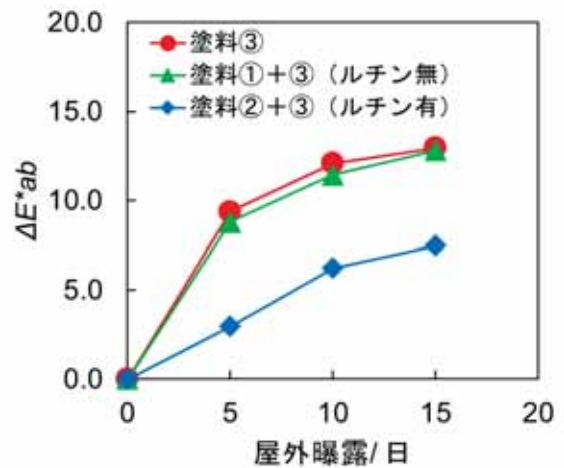


図5 塗装木材の屋外暴露試験による色差変化

また、ルチンの耐候性向上効果を検証するため、ルチンを含有する塗料②と、含有しない塗料①を調製した。下塗りとして塗料①又は②を木材へ塗布した表面観察結果を図4に示す。塗料①ではCNFのみが観察されるのに対して、塗料②では数百nmサイズのルチン微粒子が均一に分散していることが確認できる。また、塗料②を塗布した試料について、わずかに黄緑色の着色が確認された。これは、図2に

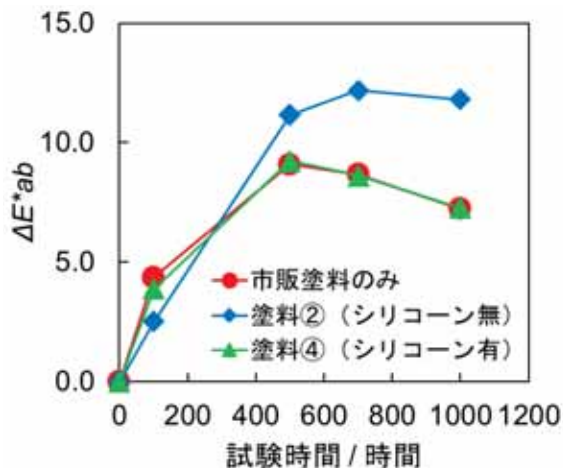


図6 塗装木材の促進耐候性試験による色差変化

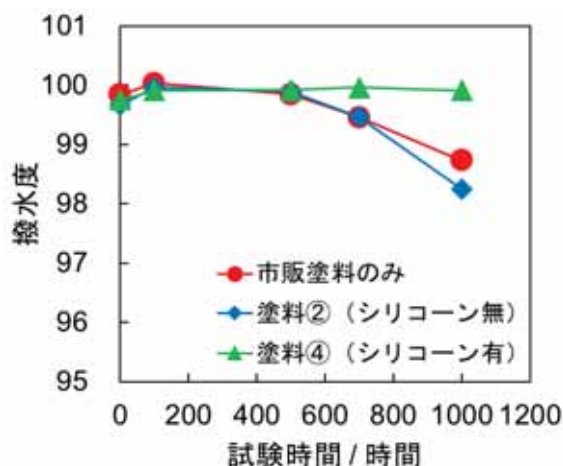


図7 塗装木材の促進耐候性試験による撥水度変化

示す400nm～470nmの波長範囲における、ルチンの光吸収によると考えられる。

その後、上塗りとして塗料③を塗布し、耐候性評価のために屋外暴露試験を実施しながら、色差測定を行った時の色差の変化を図5に示す。その結果、ルチンの添加により色差変化を大きく減少させることが確認された。このことから、屋外暴露試験初期において、ルチンに耐候性向上効果があることが確認できた。

### 3.2 促進耐候性試験による評価

下塗り塗料として、短期間での屋外暴露試験においてはルチンの耐候性効果が確認できたが、長期間にわたり耐候性が維持されるか確認する必要がある。そこで、レッドオーク材への下塗りとして塗料②又は④を塗装後、上塗りとして市販水性クリア塗料を塗布し、促進耐候性試験を行った。なお、塗料④はシリコン樹脂により耐水性の向上をねらっている。促進耐候性試験後における、色差と撥水度の評価を

それぞれ図6及び図7に示す。

結果として、塗料②(シリコン無し)は、市販塗料のみと比較して100時間後には色差変化が少なく、耐候性が向上していることが確認されたが、試験時間の増加とともに色差は大きく変化することから耐候性の悪化がみられた。しかし、塗料④(シリコン有り)は、色差について100時間後では僅かに抑制され、試験時間が増加することで市販塗料のみの場合と同程度の色差となっており、市販塗料と同等の耐候性を有していることがわかった。一方、塗料④の撥水度は長時間の試験において低下せず、改善効果が確認できた。しかし、シリコンは撥水性が高く、上塗り塗料の種類によっては塗料のハジキを発生してしまうため、樹脂成分について更なる検討が必要である。

ここで、塗料②の色差変化の理由として、ルチンは紫外線吸収能を有し、初期には木材の変色を防止するが、ルチン自体が紫外線や水分により劣化すること、CNFは親水性であるために吸水し、ルチンが徐々に溶出すること等が考えられる。塗料④の撥水度低下を抑制する理由として、シリコンを樹脂成分とすることで、ルチンの溶出や劣化が防止されていることが考えられる。

## 4. おわりに

本研究では木材用の塗料に関して、環境負荷の低減及び耐候性の向上を実現するため、バイオマスに含有されるCNF及びルチンを水性クリア塗料の原料として用い、短期的な屋外暴露試験や促進耐候性試験による長期的な耐候性について検討を行った。

その結果、ルチンを利用することにより、短期的に耐候性の色差変化を抑制できることが明らかとなった。ただし、色差変化に対して長期的な耐久性等に課題があることから、今後更なる検討が必要である。

また、シリコンを樹脂成分とし、ルチンを添加した塗料では、色差変化は市販品と同等を維持すると共に、木材の撥水度低下を抑制できることが明らかとなった。

本研究を実施するにあたって使用したミキサーミル、走査電子顕微鏡、紫外可視分光光度計、促進耐候性試験機は電源立地地域対策交付金により導入した。

## 参考文献

- 1) 木口実, 改訂版木材の塗装, 木材塗装研究会編,

海青社, 235-237 (2010).

- 2) 久間俊平, 田栗有樹, 帆秋圭司, 平井智紀, 矢野昌之, 福元豊, 佐賀県工業技術センター研究報告書, No.29, 41-45 (2021).
- 3) (a) 矢野浩之, 今井友也, 工業材料, Vol.65, No.8, 18-23 (2017). (b) 近藤哲男, 工業材料, Vol.65, No.8, 40-45 (2017).
- 4) 久間俊平, 帆秋圭司, 矢野昌之, 平井智紀, 田栗有樹, 佐賀県工業技術センター研究報告書, No.31, 47-51 (2023).
- 5) (a) Douglas R. Hayden, Heleen V. M. Kibbelaar, Arnout Imhof, Krassimir P. Velikov, RSC Adv., 8, 25104-25111 (2018). (b) Yongfang Qian, Mengjie Qi, Laijiu Zheng, Martin W. King, Lihua Lv, Fang Ye, Materials, 9, 504 (2016). (c) S. Saijo, M. Shibata, C. Izawa, J. Jpn. Soc. Colour Mater., Vol.96, No.3, 108-112 (2023).
- 6) 久間俊平, 帆秋圭司, 矢野昌之, 田栗有樹, 佐賀県工業技術センター研究報告書, No.32, 41-45 (2024).
- 7) (財)日本住宅・木材技術センター: マニュアル作成事業報告書(木材保護着色塗料品質評価) (1998).