

# 環境に優しい水性塗料用紫外線吸収剤に関する研究（第3報）

## —紫外線吸収剤担持体へのマイクロカプセルの利用検討—

材料環境部

田栗有樹 帆秋圭司 久間俊平

矢野昌之

木材用水性塗料の耐候性向上のため、バイオマス資源由来の紫外線吸収剤（UVA）を塗料成分から隔離し、塗膜中で長期に渡り保持することを目的としてバイオマス資源由来 UVA をマイクロカプセルに固定化する方法を検討した。本報告では、多孔質マイクロカプセルの合成条件について検討し、ホモジナイザー利用により粒径をより小さくできること、多孔質マイクロカプセル表面状態への塩の種類の影響及び凝集を防ぐ分散剤濃度の影響について明らかにした。また、UVA 担持体の合成ではマイクロカプセルの原料溶液を UVA 共存下で重合させて UVA 担持体を得る方法及び多孔質マイクロカプセルに UVA を担持させる方法を検討し、紫外線吸収能を保持した UVA 担持体を得た。

### 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が容易に進行し、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、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る芳香族化合物を UVA とした時の耐候性への影響について検討を始めた<sup>5)</sup>。今年度はバイオマス資源由来 UVA であるルチンを用いて木材塗装物の耐候性向上についての検討を進めている。

UVA は紫外線の強いエネルギーが塗膜成分や木材成分を劣化・分解する代わりに、そのエネルギーを吸収し熱として放出することにより塗膜や木材を保護する役割がある<sup>6)</sup>。そのため長時間の紫外線照射にも安定で、塗料中では溶媒に分散し易く塗膜中では滲出などによる流出がないことが望まれる。一方、バイオマス資源由来 UVA の添加剤機能に関する事前調査で、塗膜成分の重合阻害及び塗膜からの流出が確認された。そこで本研究では、バイオマス資源由来 UVA を塗料成分から隔離し、塗膜中で長期に渡り保持することを目的としてマイクロカプセルに固定化する方法を検討した。なお、マイクロカプセルはマイクロサイズの粒子であり、外殻を形成するシェルやそこに内包させる芯物質を選択することにより様々な機能を持たせることが可能であり、既に情報記録、化粧品、医薬品、農業土木分野等において利用されている<sup>7)</sup>。本報では、多孔質マイクロカプセルの合成及びそれら UVA 担持体の紫外線吸収能について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 多孔質マイクロカプセルの合成

トリメチロールプロパントリメタクリラート(3.4 g), 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(0.06 g), 縮合リシノレイン酸ヘキサグリセリン(0.18 g)及びトルエン(0.4 g)を混合させた溶液にNaCl又はKNO<sub>3</sub>水溶液(1.5 M, 530 μl)を加え, スターラー又はホモジナイザーで攪拌することで一次エマルジョンを調整した. ポリビニルアルコール(PVA)とドデシル硫酸ナトリウム(0.02 g)の混合溶液に一次エマルジョンを加え二次エマルジョンとし, 重合のため60°Cで1時間保持した. 得られた白色固体を単離し, イオン交換水及びエタノールで洗浄後, 60°Cで一晩乾燥させて目的物(MC1~MC4)を得た. 合成に用いた塩の種類, 攪拌方法及び分散剤濃度については表1に示す.

### 2.2 UVA担持体の調整

#### 2.2.1 多孔質マイクロカプセルを利用したUVA担持体の調整

金属塩(塩化鉄(III)六水和物, 硝酸銅(II)三水和物)のエタノール溶液に一晩浸漬させた多孔質マイクロカプセル(MC1~MC4)を単離後, イオン交換水及びエタノールで洗浄した. これらをUVAのエタノール溶液に一晩浸漬し, 単離後, イオン交換水及びエタノールで洗浄し, 65°Cで乾燥させて目的物を得た. 試料番号については表2に示す. なお, 蛍光X線分析から金属元素が含まれていることを確認している.

#### 2.2.2 直接混合によるUVA担持体の調整

多孔質マイクロカプセルのUVA担持体との比較のために, 多孔質マイクロカプセルの骨格樹脂とUVAを直接混合させて得られるUVA担持体を合成した.

トリメチロールプロパントリメタクリラート(3.4 g), 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(0.06 g)の混合物にUVAのトルエン(0.4 g)溶液をスターラーで10分間攪拌した. 得られた混合溶液を2%PVA水溶液(26 ml)へ滴下, 室温で10分, 60°Cで1時間攪拌しながら重合させた. 得られた固体を単離し, イオン交換水及びエタノールで洗浄後, 65°Cで一晩乾燥させて目的物を得た. UVAとしてケルセチンを直接担持させた化合物をMC-Q, フェルラ酸を直接担持させた化合物をMC-Fと表記する.

### 2.3 多孔質マイクロカプセル及びそのUVA担持体の評価

粒子の形状は走査電子顕微鏡((株)日立ハイテク, SU5000)の低真空モードで観察し, 拡散反射は

表1 多孔質マイクロカプセル合成条件の詳細

| 試料番号 | 攪拌方法    | 塩の種類             | 分散剤     |
|------|---------|------------------|---------|
| MC1  | スターラー   | NaCl             | 2wt%PVA |
| MC2  | スターラー   | KNO <sub>3</sub> | 2wt%PVA |
| MC3  | ホモジナイザー | KNO <sub>3</sub> | 2wt%PVA |
| MC4  | ホモジナイザー | KNO <sub>3</sub> | 4wt%PVA |

表2 多孔質マイクロカプセルUVA担持体の詳細

| 試料番号     | MCの試料番号 | 金属種     | UVA   |
|----------|---------|---------|-------|
| MC1-Fe-Q | MC1     | Fe(III) | ケルセチン |
| MC1-Cu-Q |         | Cu(II)  | ケルセチン |
| MC1-Fe-F |         | Fe(III) | フェルラ酸 |
| MC1-Cu-F |         | Cu(II)  | フェルラ酸 |
| MC2-Fe-Q | MC2     | Fe(III) | ケルセチン |
| MC2-Cu-Q |         | Cu(II)  | ケルセチン |
| MC2-Fe-F |         | Fe(III) | フェルラ酸 |
| MC2-Cu-F |         | Cu(II)  | フェルラ酸 |
| MC3-Fe-Q | MC3     | Fe(III) | ケルセチン |
| MC3-Cu-Q |         | Cu(II)  | ケルセチン |
| MC3-Fe-F |         | Fe(III) | フェルラ酸 |
| MC3-Cu-F |         | Cu(II)  | フェルラ酸 |
| MC4-Fe-Q | MC4     | Fe(III) | ケルセチン |
| MC4-Cu-Q |         | Cu(II)  | ケルセチン |
| MC4-Fe-F |         | Fe(III) | フェルラ酸 |
| MC4-Cu-F |         | Cu(II)  | フェルラ酸 |
| MC-Q     |         |         | ケルセチン |
| MC-F     |         |         | フェルラ酸 |

紫外可視分光光度計((株)島津製作所, UV-3600)で測定した. 細孔分布測定は細孔分布測定装置((株)島津製作所, オートポア9520)により測定した.

## 3. 結果及び考察

### 3.1 多孔質マイクロカプセルの形状に及ぼす合成条件の検討

エマルジョン合成時の攪拌にスターラーまたはホモジナイザーを選択した時の, 多孔質マイクロカプセルの粒径への影響について, 電子顕微鏡で観察した結果を図1に示す. スターラーを使用したMC1及びMC2(図1(a), (b))は粒径が50~100 μmだったのに対し, ホモジナイザーを使ったMC3及びMC4(図1(c), (d))は50 μm以下とホモジナイザーで攪拌した方が粒径が小さかった.

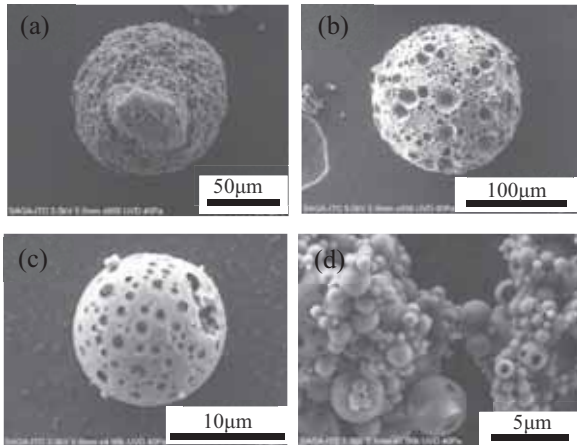


図1 多孔質マイクロカプセルの電子顕微鏡画像  
(a) MC1, (b) MC2, (c) MC3, (d) MC4

NaCl又はKNO<sub>3</sub>水溶液は一次エマルションの芯物質であり、重合過程で排出されることにより多孔質マイクロカプセルに孔を形成する<sup>8)</sup>。スターラーで攪拌して得た多孔質マイクロカプセルにおいて、KNO<sub>3</sub>水溶液を用いて得られたMC2は、NaCl水溶液を用いたMC1よりも表面が滑らかな球状で、孔もはっきりと確認できている。

重合して生成する多孔質マイクロカプセルの分散安定剤であるPVAの影響を検討するために、PVA濃度を変化させホモジナイザーで攪拌して得た多孔質マイクロカプセルMC3及びMC4を得た。どちらも多孔質マイクロカプセル内部には球状の空隙が見られたが、PVAの濃度が高い場合(MC4)は、PVAの濃度が低い場合(MC3)に比べて小さい粒子(10µm以下)が凝集しており、表面に見られる孔は明らかにMC3よりも少なかった。

### 3.2 多孔質マイクロカプセルの細孔分布

水銀圧入法で測定した多孔質マイクロカプセルの細孔分布プロットを図2に示す。MC4以外は0.1~100µmの領域に大きく2つのピークを示している。水銀圧入法から得られる細孔直径は隣り合うマイクロカプセル間の空隙と多孔質マイクロカプセルが有する細孔直径を含む細孔分布となっている。従って、電子顕微鏡観察の画像から、1µm付近のピークは多孔質マイクロカプセルが有する細孔直径であり、100µm付近に見られるピークは多孔質マイクロカプセル間に生じる空隙に由来する分布と考えられる。

MC1の細孔直径に由来するメディアン径は0.2µm、MC2は0.8µm、MC3は0.7µmで、MC1は鋭

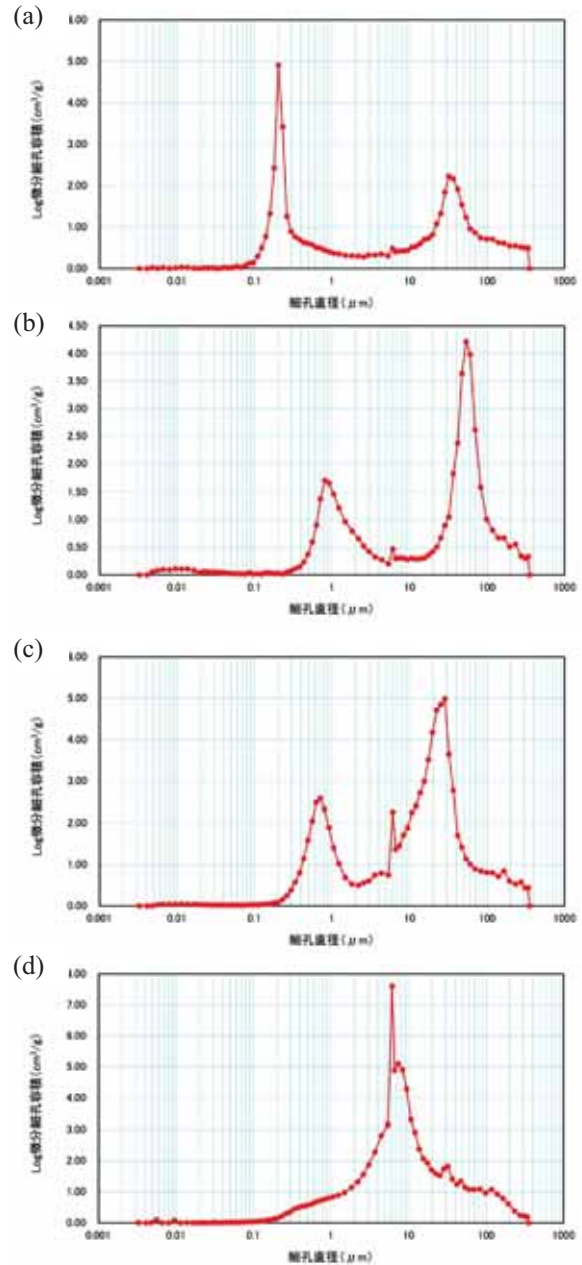


図2 水銀圧入法による多孔質マイクロカプセルの細孔分布プロット  
(a) MC1, (b) MC2, (c) MC3, (d) MC4

いピークであることから均一な細孔直径を持つ孔が分布していることが推定される。

ここで、MC4の細孔分布は細孔直径6.1µm付近に幅広く分布している。これは、図1の電子顕微鏡の観察結果からも明らかなように、MC4は他3つのマイクロカプセルと異なり微細粒子が密に凝集しているため、多孔質マイクロカプセル間の隙間と多孔質マイクロカプセルが有する細孔が混在した分布となっているためと考えられる。

### 3.3 UVA 担持体の紫外線吸収能の検討

当センターにおける水性塗料に関連する研究では、材料として環境負荷の低いバイオマス資源由来物質を活用してきた。本研究でも同様の観点から UVA として玉ねぎの皮等の食物に含まれるケルセチン、玄米や米糠に多く含まれるフェルラ酸を用いた。担持方法には、多孔質マイクロカプセルに UVA を担持させる方法とマイクロカプセル合成時に UVA を混合することにより担持させる方法の2つの方法で UVA 担持体を合成した。以下、それぞれ、多孔質マイクロカプセル担持体、直接担持体と表記し比較検討を行う。

UVA 担持後も紫外線吸収能力が保持されているか確認するために、拡散反射スペクトルを測定した。拡散反射率(R%)が高いほど“光を反射＝光を吸収しにくい”，低いほど“光を反射しにくい＝光を吸収しやすい”ことを示す<sup>9)</sup>。

図3には多孔質マイクロカプセル担持体の拡散反射スペクトルを示した。なお、比較のためにマイクロカプセルに担持していないフェルラ酸またはケルセチン、担体とした多孔質マイクロカプセルについては MC1～MC4 の拡散反射スペクトルがほぼ一致していたため MC3 のスペクトルを示した。

紫外線領域において、全ての多孔質マイクロカプセル担持体の拡散反射率は担体とした多孔質マイクロカプセル(図3では代表して MC3 を示している)よりも低く、UVA 担持後には紫外線吸収能が付与されていることが確認できた。いずれの結果においても MC4 を担体とした場合が最も拡散反射率が高く、MC4 は微細粒子の集合体であり表面に細孔がほとんど確認できない等、MC1～MC3 とは異なる特徴が影響していると考えられる。Fe(III)化合物(図3(a)及び(c))の方が Cu(II)化合物(図3(b)及び(d))よりも拡散反射率が低く、金属イオンにより紫外線吸収能に違いが見られた。多孔質マイクロカプセルに対する金属イオンの反応量は算出できていないが、合成時の目視による確認で Fe(III)化合物が明らかに茶色に着色しているのに対して Cu(II)化合物は殆ど着色が確認できなかった。このことから、Cu(II)の反応量が微量のため UVA も微量となり、紫外線吸収能も低くなったと推察される。以上より、多孔質マイクロカプセル担持体では UVA の担持には金属イオンが関わっていることが示唆された。

図4には直接担持体の拡散反射スペクトルを示した。直接担持体のスペクトルはUVA を含まないMC3のスペクトルとは大きく異なり、UVA 自身と同等の

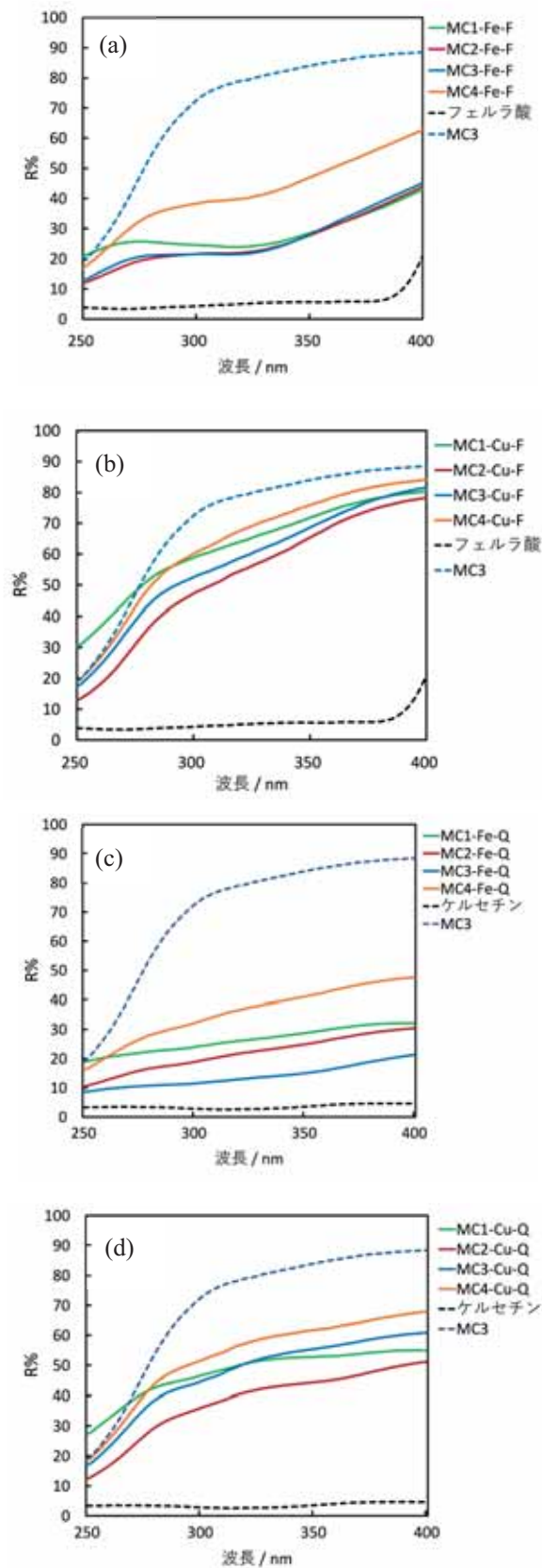


図3 拡散反射スペクトル  
(a)MC<sub>n</sub>-Fe-F, (b)MC<sub>n</sub>-Cu-F,  
(c)MC<sub>n</sub>-Fe-Q, (d)MC<sub>n</sub>-Cu-Q (n = 1~4)

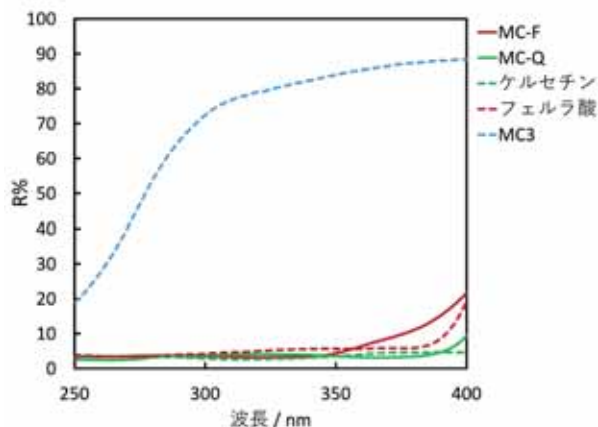


図4 MC-Q及びMC-Fの拡散反射スペクトル

紫外線吸収能を有していた。

今後は本研究で合成したそれぞれの担持体に対して、粒子中に取り込まれたUVAの安定性について検討を行う予定である。

#### 4. おわりに

バイオマス資源由来UVAを塗料成分から隔離し、塗膜中で長期に渡り保持することを目的として、バイオマス資源由来UVAをマイクロカプセルに固定化する方法を検討した。直径約30~50 $\mu\text{m}$ の多孔質マイクロカプセルにCu(II)及びFe(III)とUVAの反応を利用してUVAを担持させる方法とマイクロカプセルの重合反応の際にUVAを共存させUVAが分散された球状粒子を得る方法でUVA担持体を得た。

UVA担持体の拡散反射スペクトルから、得られた化合物はいずれも紫外線吸収能を維持していることが確認できた。特に、直接担持体は担持させたUVA自身と同程度の紫外線吸収能を維持しており、今後、担持体となったことによる性質の変化の解明に取り組む予定である。また、本研究で合成したUVA担持体の塗膜中における安定性及び塗料に混合した時の塗膜の耐候性に対する影響について検討していく予定である。

本研究に使用した走査電子顕微鏡及び紫外可視分

光光度計は電源立地地域対策交付金で導入した。

最後に、本研究の実施にあたり、マイクロカプセルの合成方法をご指導いただいた独立行政法人国立高等専門学校機構 都城工業高等専門学校の清山史朗教授に感謝いたします。また、細孔分布及び比表面積測定を実施いただいた佐賀県窯業技術センターの釘島特別研究員に感謝いたします。

#### 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) 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).
- 6) (a) 飛田成史, 小林敦, 吉原利忠, 島田博文, オレオサイエンス, 第7巻第9号 363-370 (2007). (b) 高木功男, 色材協会誌, 44(10), 483-490 (1971).
- 7) 田中真人, 日本画像学会誌, 第59巻, 第4号, 367-375 (2020).
- 8) (a) 清山史朗, 塩盛弘一郎, 河野恵宣, 幡手泰雄, 宮崎大学工学部紀要 第31号, 1-16. (b) 塩盛弘一郎, 河野恵宣, 清山史朗, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 粉体と工業, Vol.37, No.6, 37-46 (2005). (c) 河野恵宣, 幡手泰雄, J. Soc. Powder Technol., Japan, 40, 736-745 (2003).
- 9) 平雅之, 若狭邦夫, 山木昌雄, 山我貴之, 赤川安正, 広島大学歯学雑誌, Vol.26, 217-220 (1994).