環境に優しい水性塗料用紫外線吸収剤に関する研究（第５報）

−紫外線吸収剤含有マイクロカプセルの水性塗料添加剤としての適用検討−

材料環境部
田栗有樹　帆秋圭司　久間俊平
矢野昌之

水性塗料の環境負荷低減に寄与することを目的として，紫外線吸収剤(UVA)としてバイオマス資源に含まれるケルセチン及びフェルラ酸に注目し，これらを塗膜中で長期に渡り保持するため，マイクロカプセルに含有させた UVA 含有マイクロカプセルの開発を行った．これをポリビニルアルコール（PVA）水溶液に分散させフィルムとしたときの耐光性及び杉材に塗装し屋外暴露試験を行ったときの色相変化から，マイクロカプセル中でのケルセチン，フェルラ酸の安定性及び紫外線遮蔽能を評価した．その結果，フェルラ酸，ケルセチンともにマイクロカプセルに含有されることで，紫外線吸収剤として利用できる可能性を見出した．

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高まっている．

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[1)]．

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研究から，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[2)]．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）[3)]をバイオマス資源 UVA と併用することで，木材用水性塗料の更なる環境負荷の低減を目指した研究も進めてきた[4) 5)]．

UVA は，紫外線の強いエネルギーを吸収し熱として放出することで，塗膜成分や木材成分を劣化・分解することを防ぎ，塗膜や木材を保護する役割を果たす[6)]．そのため長時間の紫外線照射にも安定であること，塗料中で分散性に優れること，さらに塗膜からの滲出などによる流出がないことが望まれる．

昨年度は，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 であるケルセチンとフェルラ酸を樹脂製マイクロカプセル（MC）に封入し，UVA 含有マイクロカプセルを合成した[7)]．本年度はこの UVA 含有 MC の紫外線照射下における安定性の評価，屋外用水性塗料の添加剤として適用可能性について検討した結果を報告する．

2. 実験方法

2.1 UVA 混合マイクロカプセルの合成

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（フェルラ酸またはケルセチン）のトルエン(0.4 g)溶液を加えスターラーで 10 分間攪拌した．この混合溶液を 4wt% PVA 水溶液（26 ml）へ滴下し，室温で 10 分，60℃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℃で一晩乾燥させて目的物の UVA 混合 MC を得た．これらの合成に用いた UVA の種類，添加量及び試料番号を表 1 に示す．

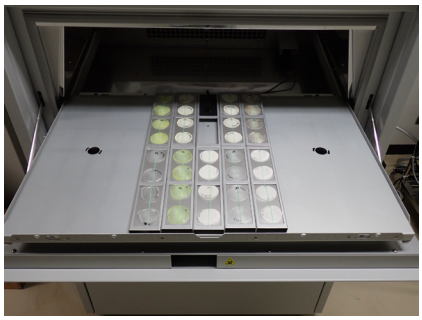
表 1　UVA 混合 MC について

MC 番号	UVA の種類	添加量 / g
A-1	フェルラ酸	0.02
A-2	フェルラ酸	0.05
B-1	ケルセチン	0.02
B-2	ケルセチン	0.05

表 2　促進耐候性試験の試料について

試料番号	UVA の種類
（ア）	フェルラ酸
（イ）	A-1
（ウ）	A-2
（エ）	ケルセチン
（オ）	B-1
（カ）	B-2

(a)



(b)



図 1　(a)促進耐光性試験の様子,
(b)屋外暴露試験の様子

2.2 UVA 混合 MC の促進耐光性試験

試験に用いた試料の試料番号及び UVA の種類については表 2 に示した．10 wt% PVA 溶液に UVA 混合 MC（0.16 g）を分散させ，60℃で一晩乾燥させることにより促進耐候性試験用のフィルムを作製した．比較対照として，ケルセチンとフェルラ酸 (1.0 mg) を 10 wt% PVA 溶液に分散させたフィルムを作製した．得られたフィルムに紫外線を照射し，照射時間

表 3　屋外暴露試験の試料について

試料番号	UVA の種類	混合割合 / wt%
X-1	A-2	0.5
X-2	A-2	2.0
X-3	フェルラ酸	0.5
X-4	フェルラ酸	2.0
Y-1	B-2	0.5
Y-2	B-2	2.0
Y-3	ケルセチン	0.5
Y-4	ケルセチン	2.0
Z	―――	―――

0, 24, 48, 72, 96, 190, 336 時間時点で拡散透過測定を行った. 拡散透過測定には, 紫外可視分光光度計（(株) 島津製作所製, UV-3600）に積分球付属装置を設置して測定した．紫外線照射は促進耐候性試験機（Q-Lab 製, Q-SUN Xe-3-HSE）を用い，放射照度 50 W/m^2, ブラックパネル温度 63℃，槽内温度 38℃，相対湿度 50%の条件にて行った．促進耐候性試験機への試料設置の様子を図 1(a)に示した.

2.3 屋外暴露試験

屋外暴露試験の試料番号, UVA の種類及び混合割合については表 3 に示した．UVA 混合 MC を 4wt% PVA 水溶液に表 3 の混合割合となるように分散させ, 230 番の耐水研磨紙で研磨した杉板（縦 150×横 70×厚さ 10 mm）に刷毛で塗布量 2.6 g となるように塗布し, 屋外暴露用の試験片を作製した. 対照として, 4wt% PVA 水溶液のみを塗布した試料を同時に試験した（表 3，試料 Z）.

塗布材は, 佐賀県工業技術センター (33°16’24.8’’N – 130°16’19.8’’E）において，令和 8 年 1 月 7 日から南面約 30 度に保持した状態で屋外暴露を行った (図 1(b))．試験開始 1, 3, 7, 10, 15, 20, 27,57 及び 72 日目にレーザー顕微鏡 (オリンパス (株) 製, OLS-4100) 及びデジタルカメラにて試料表面の観察及び測色計（コニカミノルタジャパン（株）製，CM-700d）にて色差を計測した.

2.4 色差測定

色差（ΔE*ab）は L*（明度），a*（赤み）及び b*（黄み）を測定し，試験前の各値を基準とした変化量（ΔL*，Δa*及びΔb*）から式（1）により算出した．測定条件は，光源を D65，視野角を 10 度，測色部の直径を 8 mm とし，1 試料につき 2 箇所の平均値を測定値とした.

$$\Delta E^*ab = \{(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad \cdots (1)$$

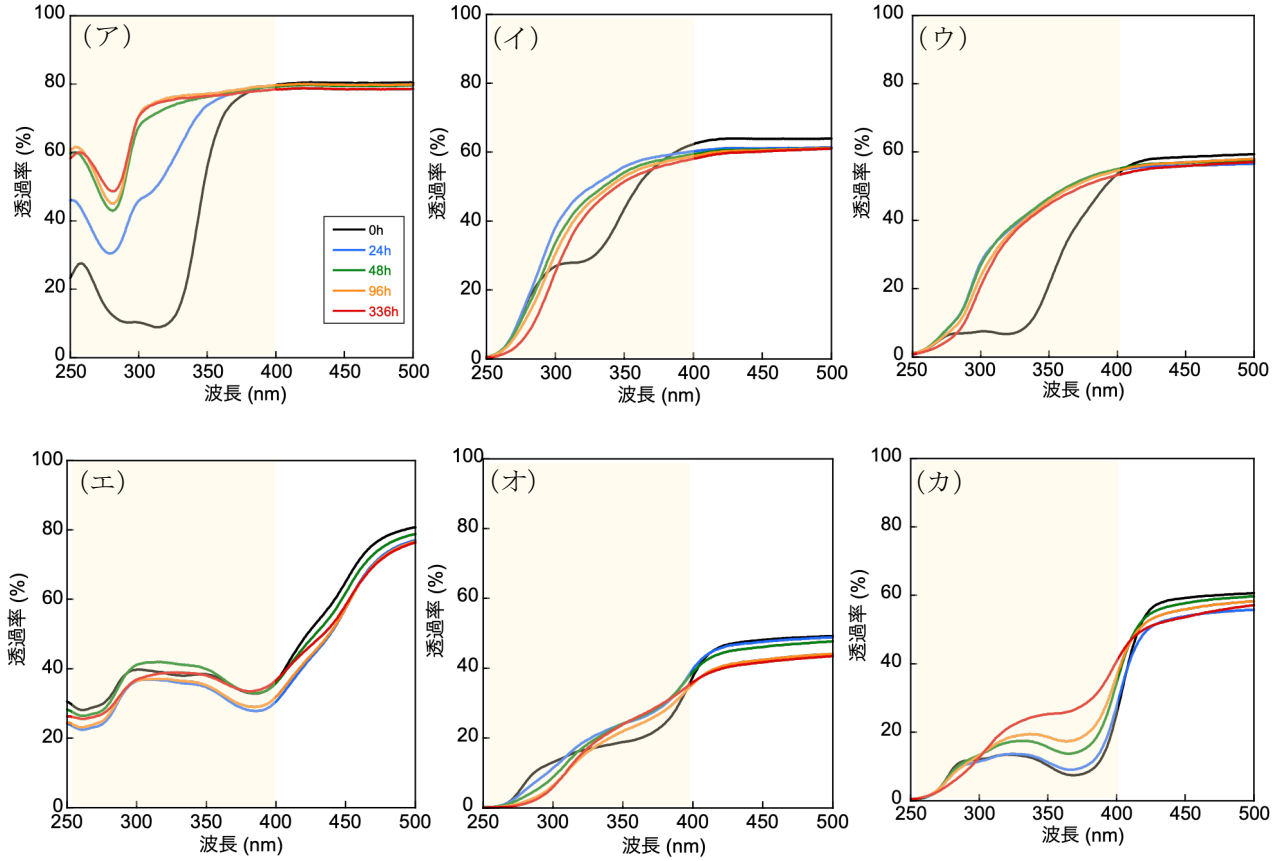


図２　促進耐光性試験による拡散透過スペクトルの経時変化

UVA の種類:（ア）フェルラ酸，（イ）A-1，（ウ）A-2，（エ）ケルセチン，（オ）B-1，（カ）B-2

3. 結果及び考察

3.1 UVA 混合 MC について

促進耐光性試験前後の UVA 混合 MC は，前報[7]にて報告したとおり，球状である．また，粒子径はレーザー顕微鏡画像から計測し，約 20 μm を中心とした 5 μm～50 μm の分布を持つことを確認した．

3.2 UVA 混合 MC の促進耐光性評価

木材の劣化を誘起する主な要因は紫外線であることが知られていることから，本研究では 250~400 nm の紫外線吸収特性について注目した．促進耐光性試験前後の拡散透過スペクトルを図 2 に示した．透過率（縦軸）が低いほどその波長の光をよく吸収することを示す．（ア）(UVA：フェルラ酸）は紫外線照射前には 370 nm より短波長側で透過率が低下し，約 320 nm で最も低くなった．紫外線照射直後から透過率が上昇し始め，336 時間後には 280 nm 付近のみとなった．フェルラ酸自身は，紫外可視吸収スペクトルにおいてエタノール中で 280～320 nm に強い吸収を示すことが報告されており[8]，このことから紫外線照射前の 320 nm 付近の低い透過率はフェルラ酸によるものと考えられる．また，フェルラ酸は紫外線照射により異性化し吸収帯が低波長シフトするとされており[9]，本実験でも同様の挙動が観察されたと考えられる．(イ）(UVA：A-1）及び（ウ）(UVA：A-2）においては，紫外線照射前は 320 nm 付近及び 250nm で最も透過率が低くなったが，24 時間後にはフェルラ酸の特徴である 320 nm 付近の紫外線吸収が消失したものの，300 nm 以下では低い透過率を維持した．このスペクトルは，フェルラ酸の水酸基をアシル化した化合物のエタノール中における紫外可視吸収スペクトルに類似しており，紫外線照射に伴いフェルラ酸と MC 成分が反応していることが示唆される[10]．

（エ）(UVA：ケルセチン）は，紫外線照射前には 500 nm より短波長側へ向かって透過率が低下し，380 及び 260 nm 付近での低い透過率が特徴的である．試験期間を通してスペクトルに大きな変化は見られなかった．一方，（オ）(UVA：B-1）及び（カ）(UVA：B-2）においては，紫外線照射時間の経過に伴い，380 nm 付近の透過率が上昇するものの，（エ）と比べる

と紫外線領域の透過率が低く維持された．また，290 nm 付近の透過率が減少する傾向が見られた．ケルセチンは極性溶媒中において紫外線照射により構造変化が生じ，375 nm の吸収極大が 295 nm にブルーシフトすることが報告されている[11]．これらのことから，MC 中でも紫外線照射により構造変化が生じていることが予想される．

屋外用塗料の UVA には 300 から 400 nm 付近の紫外線に安定であることが求められるが，MC 中のケルセチンはこの条件を満たすことを確認できた．

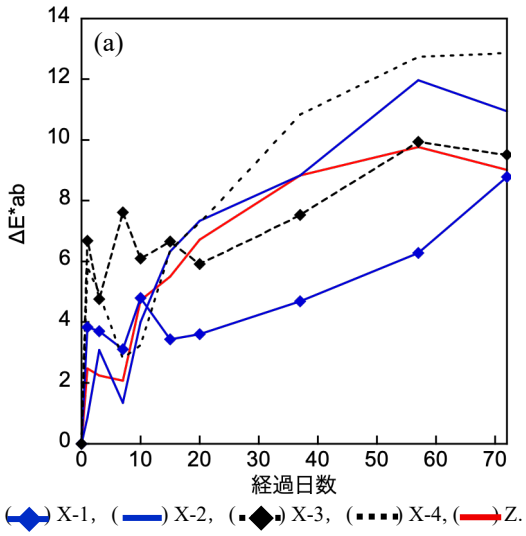
3.3 UVA 混合 MC の屋外環境における耐候性の検討

屋外環境に晒された塗膜中での UVA 含有 MC の耐久性を検討するために，屋外暴露試験を行った．PVA 塗膜は無色透明のため紫外線が木材まで到達し，木材を劣化させ，その様子が木材の変色として現れる．そこで，塗膜中に紫外線からの遮蔽効果が高い UVA があれば，木材へ到達する紫外線量が抑えられる．そこで，UVA 含有 MC の UVA としての有効性を確認するために，試験試料の色差変化の様子を観察した．

暴露期間全体に渡る色差の変化を図 3 に示した．図 3(a)フェルラ酸含有塗膜では，72 日経過後においても X-1 は Z と同等の色差変化であることが確認された．X-2, X-4 に対して X-1, X-3 の方が色差を抑制していることから，フェルラ酸含有量には紫外線遮蔽効果が最大になる最適な添加量があると推測される．図 3(b)ケルセチン含有塗膜では，MC への取り込み有無で色差に大きな差がみられ，Y-3 及び Y-4 の方が色差を抑制した．

フェルラ酸は紫外線に晒されると 300 から 400 nm の紫外線遮蔽効果を消失することを促進耐光性試験で確認している．しかし，屋外暴露試験においては，特に X-1 で良好な結果が得られており，この原因についてはまだ明らかとなっていない．しかし，X-3 に比べてフェルラ酸の含有量が少ない X-1 で屋外暴露 72 日目まで色差抑制効果が見られたことは興味深い結果であった．

促進耐光性試験から，ケルセチンは紫外線に安定であることがわかっている．屋外暴露試験においてもこの結果が示された．図 4 に Y-1 から Y-4 のレーザー顕微鏡による屋外暴露 1 日目の表面観察の結果を示す．Y-1 及び Y-2 は UVA 含有 MC の粒子がまばらに分散し，Y-3 及び Y-4 は黄色のケルセチン粉末が木材表面に隙間なく分散している．このことから，木材表面における分散状態の違いにより Y-3 及び Y-4 は物理的に木材母材表面へ到達する紫外線量



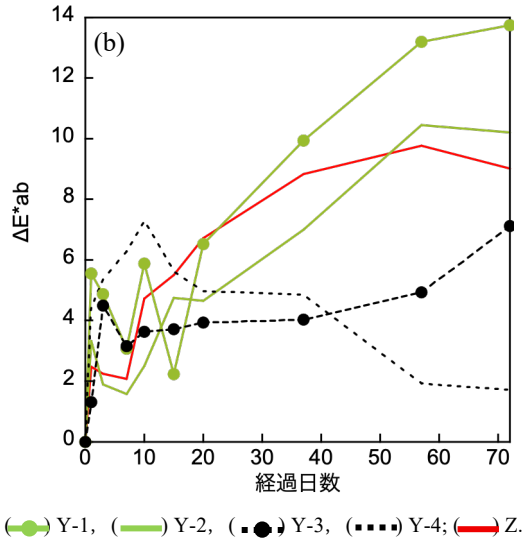


図 3　屋外暴露試験による色差の経時変化
(a)フェルラ酸含有塗膜，(b)ケルセチン含有塗膜

が少ないことも，色差が抑制された要因の一つと考えられる．

4. おわりに

バイオマス資源由来 UVA としてケルセチン及びフェルラ酸を用いた UVA 含有 MC について，屋外用木材水性塗料への適用可否を検討するために促進耐光性試験及び屋外暴露試験を行った．

促進耐光性試験では，フェルラ酸は MC への含有を問わず紫外線照射により構造変化し，UVA として採用した根拠である 320 nm の紫外線吸収能が失われたが，300 nm 以下では低い透過率を維持した．ケルセチンは紫外線に安定であるが，MC 中では構造変化を伴いゆっくりと透過率が上昇するものの，紫

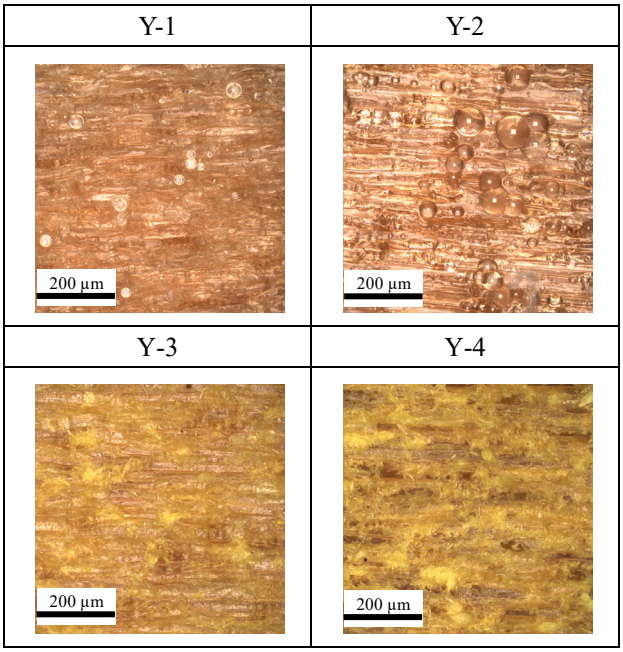


図４　レーザー顕微鏡観察（屋外暴露１日）

外領域（250~400 nm）の紫外線吸収能は保持されることがわかった.

屋外暴露試験では, フェルラ酸を MC に含有することで色差が抑制されることを確認し，紫外線遮蔽効果を発現するフェルラ酸の最適量があるものと推定された．ケルセチンは，MC 含有状態では紫外線遮蔽効果が確認できなかった．しかし，ケルセチンは MC 中でも紫外線に安定であることが確認できていることから，今後，MC 中への取り込み量を増加させることができれば，紫外線遮蔽効果も向上する可能性があると考えられる.

昨年度から, UVA の塗膜中での安定に保持する試みとして多孔質 MC への UVA の担持方法の検討, UVA 含有 MC の塗料添加剤への適用可否について検討を行ってきた．その結果，UVA 含有 MC は，難水溶性化合物が多いバイオマス資源 UVA を水性塗料へ分散させる方法として有用であることを確認できた.

一方, MC への UVA の含有量が少ないことなどの改善すべき点も明らかとなった.

本研究に使用した促進耐候性試験機，紫外可視分光光度計及びレーザー顕微鏡は電源立地地域対策交付金で導入した.

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) 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) 田栗有樹, 帆秋圭司, 久間俊平, 矢野昌之, 佐賀県工業技術センター研究報告書, No.33, 61-65 (2024).
8) 森 一ら，和歌山県工業技術センター，平成 20 年度研究報告書，p.15.
9) Thibaut Istasse, et al., Aanalytical Chemistry Insights, 11, 49-57 (2016).
10) (a)森 一ら，和歌山県工業技術センター，平成 20 年度研究報告書，p.4.
11) Stefano Dall'Acqua, et al., Molecules, 17, 8898-8907 (2012).