

## セルロースナノファイバー混合塗料に関する研究（第 1 報）

-環境に配慮した木材用塗料の開発-

材料環境部

久間俊平 円城寺隆志 田栗有樹

帆秋圭司 平井智紀 矢野昌之

福元豊

セルロースナノファイバー（CNF）は、植物から得られる低環境負荷な材料であり、樹脂との混合でカーボンファイバーのような高強度・高弾性特性が期待される。また、CNF は乳化作用効果や吸着効果及びチキソ性等の様々な興味深い特性を有するため、近年、様々な分野で製品化に向けた研究開発がなされている。本研究では、CNF を低環境負荷である無溶剤紫外線（UV）硬化型塗料に混合し、その塗料及び塗膜の物性変化について検討した。その結果、木材用塗料として、木に近い質感を有する塗膜を形成できることが明らかとなった。

## 1. はじめに

佐賀県には、陶磁器産業や家具産業、製菓業等の特色ある地域産業と技術力の高い企業が数多く立地している<sup>1)</sup>。県内家具・木工産業においては木材用塗料が使用されているが、木質感や高耐候性等の高い品質と共に低環境負荷であることが求められている。地球温暖化や環境汚染、生態系の破壊等は世界的に大きな問題となっており、持続可能な社会を実現するため、社会全体として低環境負荷な材料や製造プロセスが必要とされている。

CNF は、木材や竹等の植物から得られる低環境負荷なナノサイズの繊維であり、高比表面積、軽量・高強度、生分解性等の特徴を持つため様々な分野で製品開発が進められている<sup>2)</sup>。図 1 に CNF の走査型

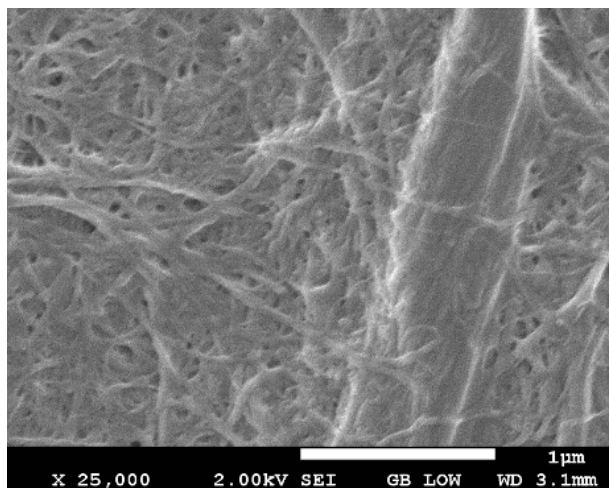


図 1 CNF の SEM 像

電子顕微鏡（SEM）像を示す。

木材用塗料において、低環境負荷である水系塗料に CNF を混合することで、機械的強度特性や耐候性に優れた性能を有することが報告されている<sup>3)</sup>。

また、家具・木工製品に求められる木質感として、近年は無垢材に近い色艶や手触りが好まれており、一般的に使用されている透明造膜型塗料では、樹脂ビーズ等の艶消剤を添加し、光を乱反射させることで光沢を取り除くことが行われているが、木の質感を再現できていない。

一方、耐候性について、塗膜劣化の主因として紫外線があるが、木材用塗料では、木の収縮による寸法変化も原因の一つとして挙げられる。特に透明塗料では光を透過して基材の木も劣化するため、塗膜の耐候性は低い<sup>4)</sup>。

低環境負荷木材用塗料の一つである UV 硬化型塗料は、反応性の希釈溶剤を用いることで有機溶剤を除去でき、紫外線を照射する事により、短時間で硬化を完結できる利点がある<sup>5)</sup>。また硬化の際、塗膜表面に凹凸を付与することが可能である<sup>6)</sup>。これに CNF を添加することで塗膜の機械的強度及び耐光性が増せば、耐候性の向上が見込まれる。

そこで本研究では、低環境負荷かつ高品質の木材用塗料を開発するため、無溶剤 UV 硬化型塗料（原料由来の溶剤を極微量含む）を調製し、これに CNF を混合して、その特性変化について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試薬

樹脂主剤として、多官能アクリレート（東亜合成製，M-400）及び 2 官能脂肪族ウレタンアクリレート（ダイセル・オルネクス製，EBECRYL2000），反応性希釈剤として，テトラエチレングリコールジアクリレート（TEGDA，東京化成工業製），光重合開始剤として，光ラジカル発生剤（IGM resins 製，Omnirad 2022），光安定剤として，ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（UVA，BASF ジャパン製，Tinuvin 479）及びヒンダードアミン系光安定剤（HALS，BASF ジャパン製，Tinuvin123），表面改質剤として，UV 反応型フッ素系表面改質剤（DIC 製，メガファック RS-75）を用いた。

CNF は、竹由来 CNF（中越パルプ工業製，nanoforest-S，低解繊度，濃度 1%）を，表面処理した疎水性 CNF①（表面処理剤混合品，(株)PAT にて表面処理を実施）及び，表面処理した疎水性 CNF を TEGDA で洗浄・ろ過して表面処理剤を除去した疎水性 CNF②（反応性希釈剤混合品）を用いた。樹脂フィルムとして，PET フィルム（東レ，ルミラーフィルム T60，膜厚 50 $\mu$ m）を用いた。基材として，突板シート（坂商会，杉柂目，和紙貼り／糊なし）を用いた。

## 2.2 塗料の調製

樹脂主剤，反応性希釈剤，光重合開始剤，光安定剤，表面改質剤及び疎水性 CNF を混合し，種々の無溶剤 UV 硬化型塗料を得た。表 1 にそれらの組成を記載する。

## 2.3 塗膜の成膜

塗料を，バーコーター（松尾産業製，Select-Roller L60，OSP-120）を用いて，樹脂フィルム上に塗布した。塗料を塗布した樹脂フィルムの塗布面と突板シート表面を貼り合わせた。その後，紫外線照射装置（ウシオ電機製，ML-251A/B）にて 1000mJ 照射した。照射後，樹脂フィルムを剥離し，塗膜を得た。図 2 にその写真を示す。

引張試験に用いた塗膜について，同様に樹脂フィルムに塗料を塗布し，減圧環境中で樹脂フィルムと貼り合わせた。その後紫外線照射装置にて 1000mJ 照射してから，樹脂フィルムを剥離し，塗膜を得た。

## 2.4 表面形状

CNF の表面形状の観察には，走査型電子顕微鏡（日本電子製，JSM-7500F）を用いた。塗膜の表面粗さの測定には，レーザー顕微鏡（オリンパス製，OLS4100）を用いた。

## 2.5 引張試験

塗膜強度の測定には，オートグラフ（島津製作所

表 1 UV 硬化型塗料組成（単位：重量部）

試料番号	1	2	3	4	5	6
主剤						
M-400	25	25	25	25	25	25
EBECRYL2000	50	50	50	50	50	50
反応性希釈剤						
TEGDA	25	25	25	25	25	25
光重合開始剤						
Omnirad2022	2	2	2	2	2	2
光安定剤						
Tinuvin479	1	1	1	1	1	0
Tinuvin123	1	1	1	1	1	0
表面改質剤						
RS-75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CNF						
疎水性 CNF①	5	10	15	0	0	0
疎水性 CNF②	0	0	0	0	14.5	0

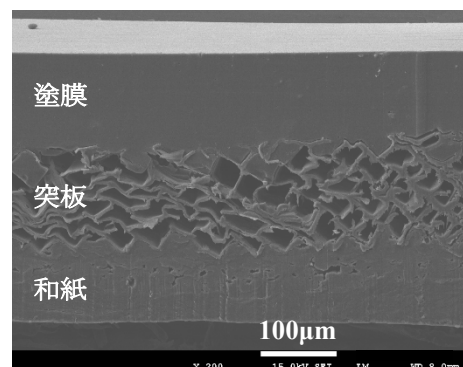


図 2 塗膜写真  
（上：外観、下：断面 SEM 像）

製，AG-500N/50N IS）を用いた。試験片は幅 5.0mm，つかみ具間距離 30mm，使用ロードセルの最大荷重は 5kN，試験速度は 1mm/min で測定を実施した。

### 2.6 耐光性試験

紫外線の照射には、メタルハライドランプ（マリオネットワーク製，MDH2501-01）を用いた。紫外線による変色の評価として、色差測定には測色計（コニカミノルタジャパン製，CM-700d）を用いた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 塗料と疎水性 CNF の混合

UV 硬化型塗料と疎水性 CNF を十分に攪拌することで混合し、均一な塗料を得た。混合の結果、疎水性 CNF①の添加量が増加するに従い、塗料の流動性は大きく低下し、同時に塗料の白濁が確認された。塗料の流動性を確認するため、塗料を入れたサンプル管の傾斜前後の塗料の写真を図 3 に示す。

試料 3 と同様の変化は、疎水性 CNF②を用いた試料 5 でも観察された。この流動性の低下については、CNF の特徴であるチキソ性が要因と考えられる。このことから、疎水性 CNF の混合量により、塗料の流動性を制御できることが明らかとなった。

一方、白濁については、繊維幅の大きい CNF による光の散乱が原因と考えられるため、より高解繊の CNF を原料として利用することで透明な塗膜に近づくと予想される。

### 3.2 木材の質感を有する塗膜の形成

通常の塗布方法では、流動性の極めて低い塗料を塗布し、均一な塗膜を形成するのは極めて困難である。反応性希釈剤を増量することで流動性を高めることも可能であるが、感光特性や機械的強度等の塗膜物性に大きな影響を与える。

そこで、本研究では、先にパーコーターを用いて塗料を樹脂フィルム上に均一に塗布し、それを突板シートに貼り、突板シート上に均一な塗膜を形成することに成功した。その際、塗布前の樹脂フィルム表面を研磨加工すれば、転写により塗膜形成後の塗膜表面の凹凸を任意に制御でき、木材に近い質感を付与することができる。

図 4 に、表面形状の計測結果を示す。樹脂フィルム表面を研磨加工せずに作製した塗膜表面は、高い平坦性及び光沢を有することが確認された。樹脂フィルム表面を紙やすりで一方向へ研磨加工して作製した塗膜表面は、表面形状測定の結果、面粗さのパラメーターである算術平均高さ (Sa) より、凹凸の大きさは突板と同等であり、表面形状アスペクト比 (Str) より、突板と同様に異方性を有していることが確認された。

これらのことより、貼るタイプの塗膜は表面形状

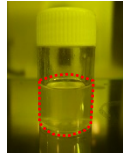
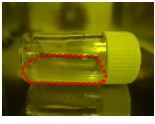
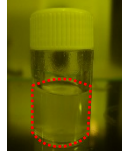
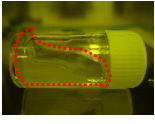
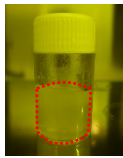
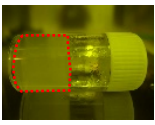

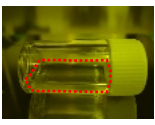
試料番号	含有量 (重量部)	傾斜前	傾斜後
1	5		
2	10		
3	15		
4	0		

図 3 疎水性 CNF①添加による塗料変化

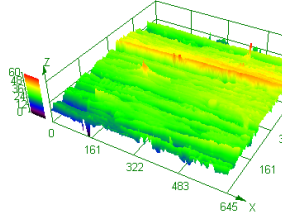
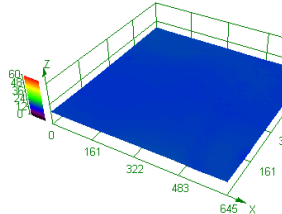
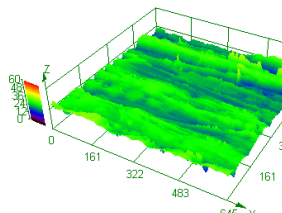
	表面形状 (Sa, Str)	光沢
杉突板	 Sa: 5.8 $\mu$ m Str:0.32	なし
試料 5 研磨なし	 Sa: 0.4 $\mu$ m Str:0.51	あり
試料 5 研磨あり #120	 Sa: 4.0 $\mu$ m Str:0.12	なし

図 4 塗膜の表面形状

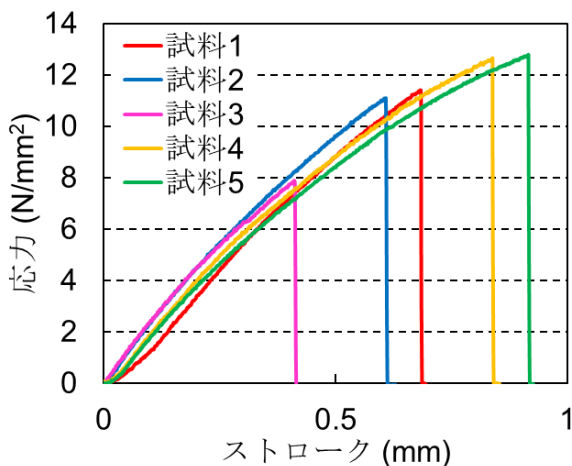


図5 塗料の引張試験

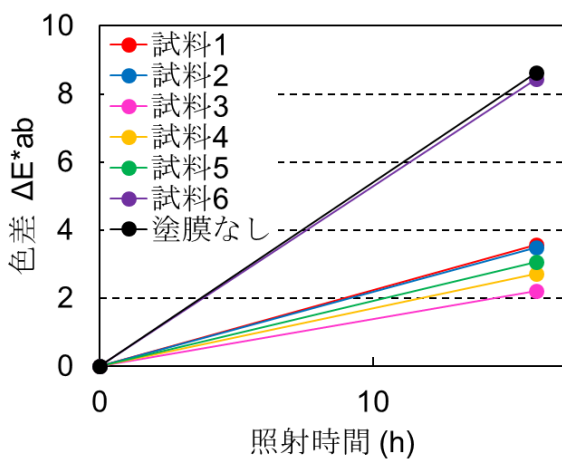


図6 紫外線照射による色差変化

を任意で制御できることが明らかとなった。

### 3.3 塗膜の機械的強度変化

塗膜の機械的強度が増加することにより、木材の寸法変化による塗膜のひび割れ等は抑制されるため、塗膜の耐候性が向上することが期待される。そこで、疎水性 CNF①を含有する試料 1～3 と疎水性 CNF を含有しない試料 4 及び疎水性 CNF②を含有する試料 5 の引張試験を行い、塗料の機械的強度を計測した。

図 5 に試験結果の一部を示す。試験の結果、同一試料内で大きなバラツキが観測されたが、疎水性 CNF①の添加により弾性率が増加すると同時に、伸びが少ないために最大応力が低下する傾向がみられた。これらの理由として試料 1～3 と試料 5 との比較により、疎水性 CNF に混合する分散剤の影響が大きいことが明らかとなった。

### 3.4 塗膜の耐光性試験

太陽光に含まれる紫外線によって、光酸化反応が起り、塗膜及び基材の木材は劣化し変色する。そ

こで開発塗料での紫外線劣化を評価するため、メタルハライドランプを 16 時間光照射し、照射前後での色差を測定した。

図 6 に試験結果を示す。試験の結果、試料 6 及び塗膜なしで色差変化が大きく、その他の試料ではどれも変化が小さいことが確認された。一方で疎水性 CNF の有り (試料 1～3, 5) と無し (試料 4) の比較により疎水性 CNF の効果は確認できなかった。これらの結果より、添加剤として微量 (2%程度) 含まれる光安定剤が耐光性の向上には極めて重要であることが明らかとなった。

## 4. おわりに

本研究では、低環境負荷かつ高品質 (質感, 耐候性) な木材用塗料の開発を目的として、検討をおこなった。

その結果、無溶剤 UV 硬化型塗料に疎水性 CNF を混合することで、その添加量により塗料の流動性を制御でき、塗膜表面の形状を木に近い質感に制御できることが明らかとなった。塗膜の耐候性改善については、疎水性 CNF の混合方法に加えて、その他の添加剤による効果等、引き続き検討が必要である。

なお、本研究を実施するにあたって使用したレーザー顕微鏡は、電源立地地域対策交付金で導入した。オートグラフは、公益財団法人 JKA の補助を受けて導入した。

## 参考文献

- 1) -佐賀県総合計画 2015- 人を大切に、世界に誇れる佐賀づくりプラン(2015)
- 2) (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). (c) F. Rol, M. N. Belgacem, A. Gandini, J. Bras, Prog. Polym. Sci., 88, 241-264 (2019)
- 3) (a) D. Cheng, Y. Wen, X. An, A. Zhu, Y. Ni, Carbohydr. Polym., 151, 326-334 (2016). (b) S. Veigel, G. Grull, S. Pinkl, M. Obersriebnig, U. Muller, React. Funct. Polym., 85, 214-220 (2014). (c) 大木博成, 何昕, 伊藤拓実, 石川敦子, 片岡厚, 小林正彦, 神林徹, 下川知子, 林徳子, 木口実, 日本木材保存協会年次大会研究発表論文集, 34, 32-35(2018)
- 4) 木口実, 改訂版木材の塗装, 木材塗装研究会編, 海青社, 235-237 (2005)
- 5) (a) 深川禎二, 改訂版木材の塗装, 木材塗装研

研究会編, 海青社, 80-84 (2005). (b) 小池信明, J. Jpn. Soc. Colour Mater., Vol.92, No.2, 49-52 (2019)

6) 松井真二, 表面科学, Vol.25, No.10, 628-634 (2004)