

環境に優しい水性塗料用紫外線吸収剤に関する研究（第1報）

材料環境部

久間俊平 帆秋圭司 矢野昌之
田栗有樹

近年、気候変動や大気汚染等の環境問題から、カーボンニュートラルへの取組みが重要となっている。一方、県内の家具・木工、建築、塗料産業では、木質感を損なわず低環境負荷である水性クリア塗料が求められており、さらなる耐候性の向上が求められている。本研究では、シリコーン樹脂を主成分とし、低環境負荷で未利用地域資源から製造可能なバイオマス素材であるセルロースナノファイバー（CNF）やフェルラ酸等を添加した水性クリア塗料を開発し、その耐候性について評価した。その結果、シリコーン樹脂にCNFを添加することにより光透過率を低下でき、さらに合成化合物であるトリアジン系紫外線吸収剤（UVA）を微量添加することで、高い変色抑制効果が確認できた。環境に優しい水性塗料用UVAとしてのフェルラ酸の効果については、さらなる検証が必要である。

1. はじめに

近年、気候変動や大気汚染等の環境問題から、カーボンニュートラルへの取組みが重要になってきている。「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、佐賀県においては、GX（グリーントランスフォーメーション）の推進とともに、地域資源の活用に取り組んでいる。

一方、県内の家具・木工、建築、塗料業界では、木質感を損なわず低環境負荷である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、塗料そのものの耐候性に課題がある。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し、塗装物の耐候性はさらに影響を受ける¹⁾。これまでの研究では、木材用水性塗料の耐候性向上の取組みとして、バイオマス由来で高強度・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）²⁾を利用することで耐候性を向上した報告³⁾や紫外線吸収剤（UVA）を添加して耐候性を向上した報告⁴⁾がある。

本研究では木材用水性クリア塗料の耐候性向上と環境負荷の低減を実現するため、シリコーン樹脂を主成分として、竹由来のCNFに高分子添加剤として米ぬかに含有される紫外線吸収作用や抗酸化作用を有するフェルラ酸⁵⁾を添加し検討を行った。さらに、耐候劣化の中でも重要な原因の一つである紫外線劣

化について、石英ガラス及び木材にそれぞれ塗布し、基材材質の違いによる影響について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

水性クリア塗料の樹脂成分として、耐候性に優れるシリコーンエマルジョン（信越シリコーン製、POLON-MF-56-T、濃度40wt%）を使用し、さらに塗料の耐候性を向上させるために、光散乱剤としてCNF（中越パルプ工業製、nanoforest-S、竹原料、高解繊品、濃度1.14%）を、UVAとしてフェルラ酸（富士フィルム和光純薬製）及び比較品として合成化合物のトリアジン系UVA（BASF製、Tinuvin479DW、UVA濃度20wt%）を使用した。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を混合し、種々の水性クリア塗料を調製した。表1にそれらの組成

表1 塗料成分の組成（wt%）

試料名	シリコーンエマルジョン	CNF分散液	フェルラ酸	トリアジン系UVA	IEW
組成①	12.5	—	—	—	77.5
組成②	12.5	10	—	—	77.5
組成③	12.5	30	—	—	57.5
組成④	12.5	50	—	—	37.5
組成⑤	12.5	50	0.1	—	37.4
組成⑥	12.5	50	—	0.5	37.0

を記載する。なお、UVA の全体に対する使用量は僅かである。

2.3 試験片

石英ガラス板上での塗膜評価のため、開発塗料を50mm×50mm の石英ガラス板（厚さ 10mm）にバーコーター（松尾産業製、Select-Roller L60, OSP-120）により塗布することで、乾燥後に平均膜厚が 6μm 程度になるよう試験片を作製した。

また、木材表面での塗膜評価のため、開発塗料を75mm×40mm のスギ材（板目、厚さ 5mm、研磨紙 #180 で研磨）に、片面のみ刷毛により塗布量 100g/m² ずつ2回塗布して試験片を作製した。

さらに、耐候性試験のため、開発塗料を75mm×50mm のスギ材（板目、厚さ 5mm、研磨紙 #180 で研磨）に、片面のみ刷毛により塗布量 150g/m² で1回塗布して劣化しやすい比較用試験片も作製した。

2.4 表面観察

塗膜表面形状の観察には、レーザー顕微鏡（オリンパス製、OLS-4100）を用いた。

2.5 元素分析

塗膜表面及び断面の元素マップ分析には、走査電子顕微鏡（日立ハイテク製、SU5000）及び付属のエネルギー分散型 X 線分析装置（AMETEK 製、Octane Elect Super）を用いた。

2.6 光透過率測定

塗膜の光透過率測定には、紫外可視分光光度計（島津製作所製、UV-3600）を用いた。

2.7 紫外線照射試験

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。照度は、紫外線積算光量計（ウシオ電機製、UIT-250（本体）及び UVD-S365（受光器））で実測したところ、約 50mW/cm² であった。

2.8 撥水性測定

塗膜の撥水性評価には、接触角計（協和界面科学製、DMe-211）を用いて、蒸留水を滴下して測定した。

2.9 色差評価

色差 (ΔE^*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5か所ずつ測色計（コニカミノルタジャパン製、CM-700d）により測定した。塗装後の木材試験片を基準に、変化量 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* を求め、計算式 (1) から色差を算出した。

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

2.10 耐候性試験

佐賀市において、試験片を南向き傾斜 28 度で、光酸化反応による色変化の大きい初期 15 日間（2 月～3 月）に屋外暴露し、耐候性の評価として 5 日ごとの色差変化を測定した。

3. 結果及び考察

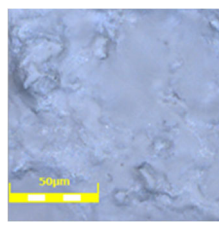
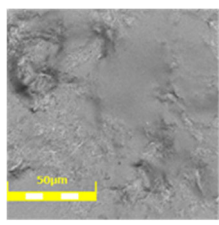
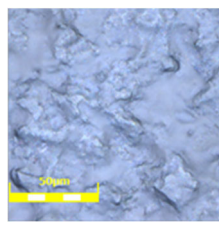
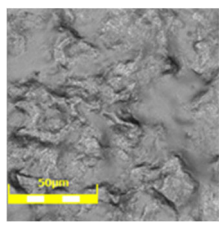
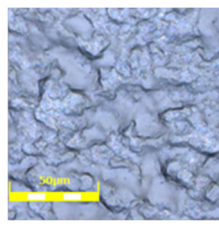
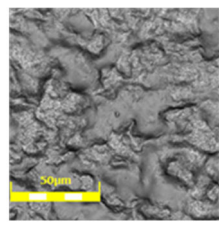
3.1 シリコンエマルジョンへの CNF 添加効果

バイオ素材である木材は、場所ごとに色調や凹凸等が異なるため、高精度に塗膜評価を行うことが困難である。そこで、まず初めに石英ガラス板上における塗膜評価について検討した。

表 1 に示した組成②～④の塗料の塗膜変化について、石英ガラス板上での表面観察の結果を表 2 に、塗膜の光透過率変化を図 1 にそれぞれ示す。CNF 添加量の増加により、塗膜表面へ凹凸が形成され、微細な凹凸の増加に伴って、表面で紫外線領域（300nm-400nm）を含めて光を散乱し、塗膜の光透過率が減少することが確認できた。

これらのことから、シリコンエマルジョンへ CNF を添加することにより、着色なく光を散乱する塗膜が形成されることから光沢も抑えられ、木質感を損なわずに耐候性向上を可能にすることが期待できる。

表 2 CNF の添加による表面観察

組成	カラー	輝度
組成② (CNF 分散液 10wt%)		
組成③ (CNF 分散液 30wt%)		
組成④ (CNF 分散液 50wt%)		

次に、凹凸が形成されたメカニズムを明らかにするために、組成④の塗膜表面に対する元素マップ分析の結果を図2に示す。分析結果より、凸部分ではSi濃度が高く、C及びO濃度が低い一方で、凹部分ではC及びO濃度が高く、Si濃度が低い。このことから、塗装後から乾燥する過程において、CNFの含有量が多い部位と少ない部位との間で相分離が起き、光を散乱させる微細な凹凸が形成されたと考えられる。

3.2 UVAの添加と紫外線照射による光透過率変化

前項のCNF添加の塗料に追加し、より耐候性の向上を図るためUVAの添加について検討を行った。UVAとして、バイオマスに含有されるフェルラ酸と、比較品として合成化合物であるトリアジン系UVA

をそれぞれ添加した塗料とした。図3にIEWとCNFを50wt%添加した分散液にフェルラ酸を添加した結果を示す。フェルラ酸はIEWだけにそのまま添加するとすぐに沈殿するが、IEWとCNFの分散液に添加すると微粒子の分散安定性が向上するため、沈殿せず均一に分散した。

紫外線照射による耐候性向上には遮蔽効果が高く、照射の前後で光透過率の変化に差が生じないことが重要である。そこで、混合した塗料（組成⑤及び組成⑥）を石英ガラス板に塗布した試験片に対して紫外線を照射し、その光透過率の変化を調べた結果を

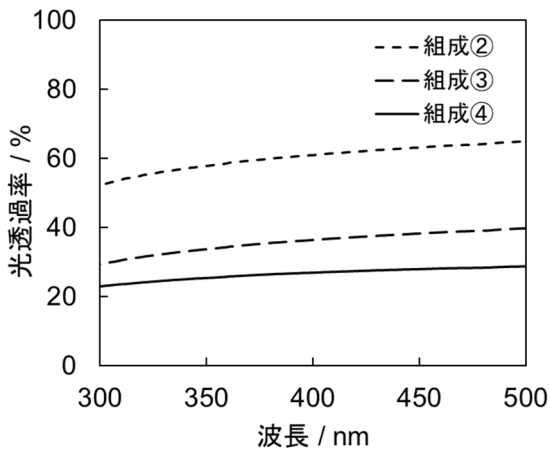


図1 塗膜の光透過率変化

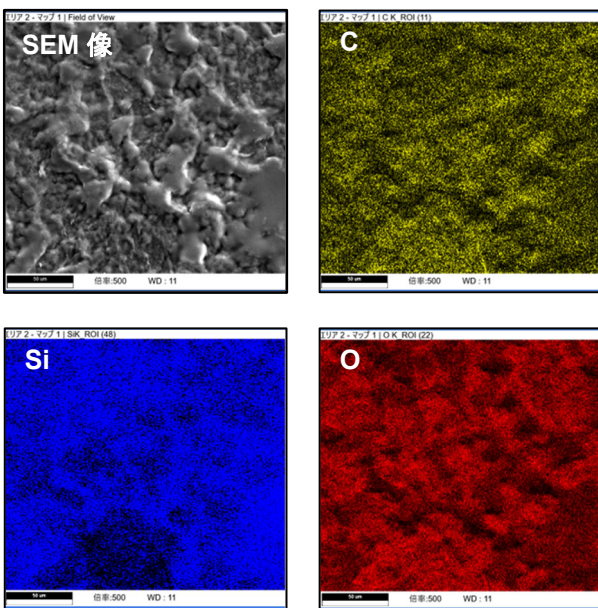


図2 塗膜表面の元素マップ像 (組成④)

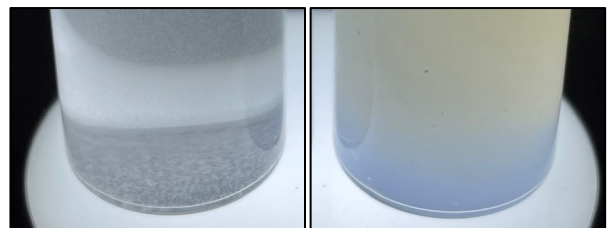


図3 フェルラ酸の添加結果
(左：CNF添加なし，右：CNF添加あり)

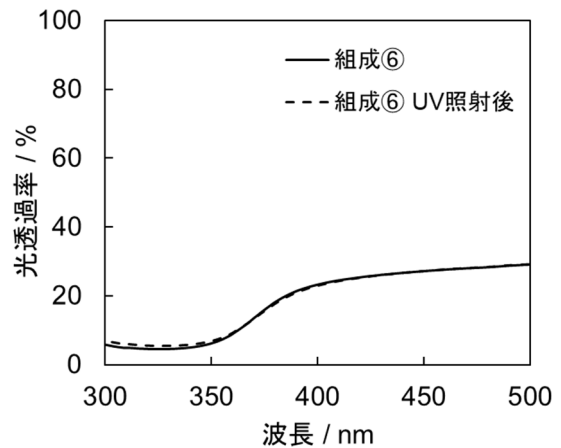
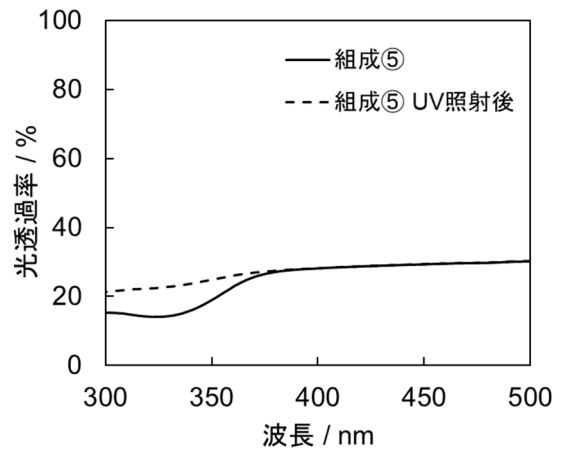


図4 紫外線照射による光透過率変化

図4に示す。

フェルラ酸及びトリアジン系 UVA を添加した組成⑤、⑥では、紫外線領域 (300nm-400nm) での光透過率が低下し、紫外線の遮蔽効果があることが確認された。フェルラ酸を添加した組成⑤では、10 分間の照射で紫外領域の光透過率の変化に差が生じている。これは、フェルラ酸は図5に示す光化学反応を起こすことが知られており⁶⁾、紫外線照射による分子構造の変化が光透過率の増加につながった可能性が考えられる。一方、トリアジン系 UVA を添加した組成⑥では、10 分間の紫外線照射で光透過率に差は生じなかった。なお、トリアジン系 UVA での光化学反応については、図6に示すように二量化反応は起こらない⁷⁾。この結果から、トリアジン系 UVA を添加した場合は光透過率の変化に差が少ないため、紫外線劣化防止による耐候性向上の効果が高く、フェルラ酸の添加では光透過率の変化に差が生じるため耐候性の効果が低いことが確認された。

3.3 木材表面での塗膜評価

実際の木材(スギ材)に塗料(組成④)を塗布し、木材用水性クリア塗料としての性能について検討を行った。塗装木材の表面観察結果を表3に示す。木

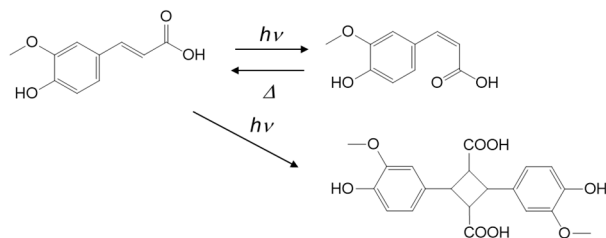


図5 フェルラ酸の光化学反応

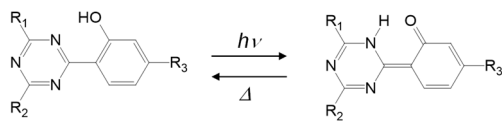


図6 トリアジン系 UVA の光化学反応

表3 塗装木材の表面観察 (組成④)

組成	カラー	輝度
組成④		

材表面に塗膜由来の微細な凹凸があることが確認できた。また、塗装により図7に示されるように木材表面に撥水性を付与できた。撥水性の向上により塗膜の微細な割れからの水の侵入を防ぐことが可能になり、耐候性の向上が期待される。

木材塗膜断面の元素マップ分析の結果を図8に示す。Si濃度の分布より木材表面だけでなく、断面全体で内部にも塗料成分が含浸されていることを確認した。塗料成分であるシリコーンエマルジョンやCNFは、粒子サイズの違いによって、内部への含浸に差があるため、木材と石英ガラスの表面における塗膜の光透過率が異なることが予想される。

塗装木材に紫外線を照射し、その色差の変化を評価した結果を図9に示す。CNFを含まない組成①との比較から、CNFを添加した組成④では、色差変化を抑制できることが明らかとなった。さらに、トリアジン系 UVA を添加した組成⑥では色差変化を大きく抑制できることが明らかとなった。

メタルハライドランプによる紫外線の照射実験は、

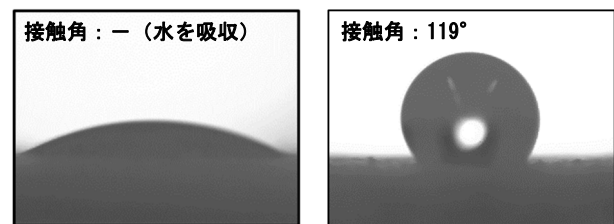


図7 塗装による撥水性変化 (左: 塗装前, 右: 塗装後)

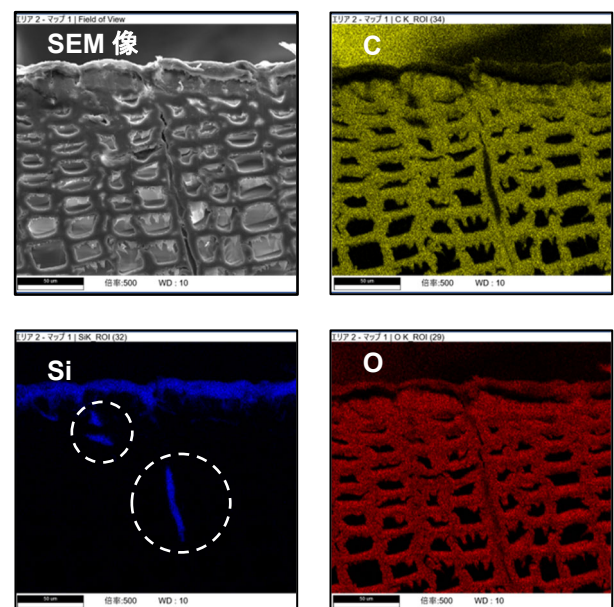


図8 塗膜断面の元素マップ像 (組成④)

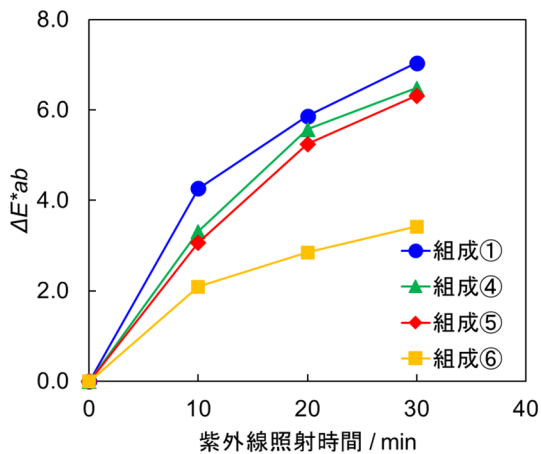


図9 塗装木材の紫外線照射試験による色差変化

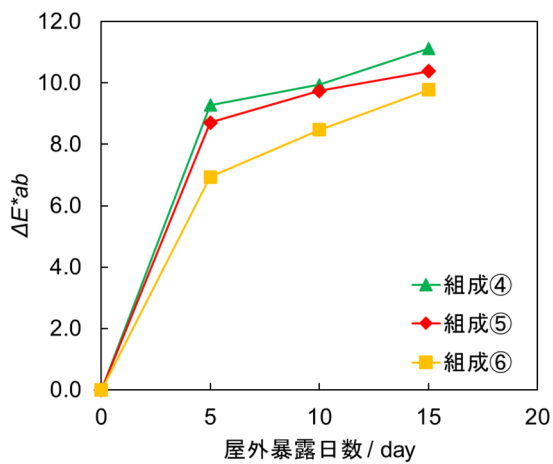


図10 塗装木材の耐候性試験による色差変化

太陽光と比較してより劣化を加速し、迅速な実験が可能である。一方、実際の屋外条件とは波長及び照度が違うため、UVAの効果については大きく結果が異なる可能性がある。

屋外暴露での耐候性試験を実施した結果を図10に示す。耐候性試験においても、トリアジン系UVAを添加した組成⑥では明確に色差変化を抑制できた。耐候性の評価として行った色差変化の結果から、シリコーン樹脂を主成分としCNFを添加した塗料について、合成化合物であるトリアジン系UVAでは微量でも非常に高い効果が確認できた。また、バイオマスに含有されるフェルラ酸については、添加濃度や添加方法に関して、さらに検討を行う必要がある。

4. おわりに

本研究では木材用の塗料に関して、シリコーンエマルジョンにCNF及びUVAを添加した低環境負荷で耐候性に優れた水性クリア塗料について検討した。

シリコーン樹脂成分に対してCNFを高濃度で添加することにより、塗膜表面に微細な凹凸が形成され、光散乱により光透過率を低下できることが明らかとなった。

合成化合物であるトリアジン系UVAを塗料へ微量添加することにより、非常に高い変色抑制効果が確認できた。一方、フェルラ酸については機能向上のために、添加量や添加方法等、今後の検討が必要であると考えられる。

本研究を実施するにあたって使用した紫外可視分光光度計、レーザー顕微鏡、走査電子顕微鏡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) (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).
- 3) (a) 大木博成, 何昕, 伊藤拓美, 林徳子, 木口実, 片岡厚, 小林正彦, 下川知子, 特許第 6745747 号. (b) 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).
- 4) 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).
- 5) (a) 谷口久次, 野村英作, 細田朝夫, 有機合成化学協会誌, Vol.61, No.4, 310-321 (2003). (b) S. Saijo, M. Shibata, C. Izawa, J. Jpn. Soc. Colour Mater., Vol.96, No.3, 108-112 (2023).
- 6) (a) D. Moni, L. Banfi, A. Basso, A. Mali, F. Risso, R. Riva, C. Lambr, Eur. J. Org. Chem., 1737-1749 (2021). (b) I. M. Morrison, G. W. Robertson, D. Stewart, F. Wightman, Phytochemistry, **30**, 2007-2011 (1991).
- 7) T. Wakabe, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn. **55**, 2-9 (2020).