

木材用水性塗料の耐候性向上に関する研究

-機能性添加剤を用いた耐候性向上（第1報）-

材料環境部

久間俊平 田栗有樹 帆秋圭司

平井智紀 矢野昌之 福元豊

家具・木工，建築，塗料産業では，木質感や高耐候性等の品質と共に低環境負荷である木材用水性塗料が求められている。しかし，低環境負荷の天然物由来原料を用いた塗料や木質感を損なわない含浸型塗料，透明系塗料はいずれも現状では耐候性が低いといった問題がある。本研究では，天然物由来原料を用いた木材用水性塗料について，塗料の材料物性向上に利用されている機能性添加剤による耐候性向上を検討した。機械学習を活用して重要な機能性添加剤を明らかにした結果，撥水度と初期の保色性については，紫外線吸収剤（UVA）が重要であり，防カビ性については，乾燥促進剤及び防カビ剤の添加率が重要であることが分かった。

1. はじめに

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の材料や製造プロセスが必要とされている。また，国内では国における「公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律」や「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」により，建築産業では木造建築物の普及拡大が期待されている。

佐賀県の森林面積は約11万haで県土面積の45%であり，人工林の占める割合は66%と全国一である。また，県内には，特色ある地域産業として家具産業等があり，技術力の高い企業が数多く立地している。県内の家具・木工産業や建築産業では，木材の保護・美観・機能性付与のために木材用塗料が使用されており，木質感や高耐候性等の品質と共に低環境負荷であることが求められている。

そのため，環境対応として，塗料成分に用いられている有機溶剤を水に変更することで，VOC（揮発性有機化合物）排出量を減らした水性塗料が普及拡大している。また，水性塗料は，有機溶剤特有の臭気や有害性が低く，安全性が高いため，取り扱いや保管が容易であるとして知られる。

一方，木質感を損なわない塗料は，塗装していても塗っていることを感じさせないことが重要な要件の一つとなる。従って，木材表面に厚い膜を形成する造膜型塗料よりも形成しない含浸型塗料がより優れ，さらに，着色して木目を隠す着色系塗料よりも

透明系塗料がより優れる。

そのため，県内塗料メーカーにおいても，これらの塗料開発は行われているが，十分な耐候性を有するとまでは言えない。

木材用塗料の耐候性について，塗膜劣化の主因は，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による。そのことから，厚い膜を形成しない含浸型の透明系塗料では紫外線を透過するために基材の木質部も劣化し，塗膜の耐候性はより低下する²⁾。

一方，機能性添加剤は，プラスチックやゴム等の様々な樹脂製品で材料物性向上のために広く利用されており³⁾，塗料の耐候性向上にも利用できる。当センターでは，これまでに天然由来の材料であるセルロースナノファイバー⁴⁾（CNF）やキチンナノファイバー（キチンNF）を，機能性添加剤である強化剤・増粘剤・乳化剤等とする塗料やコーティング剤を開発してきた⁵⁾。その中で，CNFとキチンNFを植物油の乳化剤として併用することで，塗装物の変色が少ない低環境負荷の木材用水性塗料を調製できる知見を得た。

そこで，本研究では，その低環境負荷の水性塗料について，木質感を損なわない含浸型塗料の耐候性向上を目的として，塗装物の含浸状態を観察すると共に，更なる耐候性向上のために様々な機能性添加剤を用いた検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

主剤の植物油として、低環境負荷で、木材用油性塗料の原料としても利用されている煮垂麻仁油を用いた。塗布欠陥防止のために、レベリング剤としてフッ素系界面活性剤を用いた。油分を水中に均一に分散させる乳化剤として、竹由来 CNF（水分散体、濃度 1wt%）及びキチン NF（水分散体、濃度 2wt%）を用いた。植物油の酸化重合を促す乾燥促進剤としてコバルト系金属石鹸（金属含有量 3wt%）を用いた。紫外線による塗装物の分解を防ぐため、紫外線散乱剤として酸化亜鉛微粒子（水分散体、濃度 40wt%）、紫外線吸収剤（UVA）としてトリアジン系紫外線吸収剤（水分散体、濃度 20wt%）を用いた。塗膜の劣化原因となるラジカルを捕捉するヒンダードアミン系光安定剤（HALS）として低塩基性 HALS（水分散体、濃度 30wt%）を用いた。カビの発生を防止するため、有機／無機ハイブリッド防カビ剤を用いた。

2.2 塗料の調製

主剤、乳化剤、レベリング剤、乾燥促進剤、紫外線散乱剤、UVA、HALS、防カビ剤及びイオン交換水等を種々の割合で振とう攪拌し、水性塗料を得た。

2.3 試験片

塗布木材として、75mm×50mm のスギ材（板目、厚さ 5mm）及びブナ材（柾目、厚さ 5mm）を塗装前に 180 番の研磨紙で研磨したものをを用いた。塗料については、片面のみに刷毛により塗布量 100g/m² で 1 回塗布した。

2.4 断面非破壊観察

試験片の断面を非破壊で観察するため、放射光 X 線イメージング観察を行った。試料は、試験片の測定径を直径 2mm に切断加工し、樹脂ストロー内に固定した。さらに、この樹脂ストローを試料台に固定して測定を行った。

2.5 耐候性試験

試験片を佐賀市において南向き傾斜 28 度の条件で 3 月～11 月に屋外曝露し、評価項目の経時変化を観察した。

2.6 撥水度

塗膜の保護機能を確認するために測定した撥水度は、森林総研法⁹⁾により塗装面に約 1g の脱イオン水を滴下し、1 分後に拭き取り、試験片に浸透しなかった脱イオン水の質量百分率とした。数値が高いほど撥水度は高くなる。

2.7 測色

測色計（コニカミノルタジャパン製、CM-700d）を用い、 $L^*a^*b^*$ 色空間における L^* （明度）、 a^* （+a：

赤方向、-a：緑方向） b^* （+b：黄方向、-b：青方向）を測定した。

2.8 表面観察

耐候性試験中の試験片表面について、カビ発生の有無を目視にて確認した。

3. 結果及び考察

3.1 開発塗料の含浸状態観察

低環境負荷の水性塗料（組成：煮垂麻仁油 20wt%、CNF10wt%、キチン NF5wt%、イオン交換水 65%）をスギ材へ塗装し、乾燥・硬化させた。次に、塗装木材断面を非破壊で観察するため、放射光 X 線イメージング観察を実施した。結果を図 1 に示す。木材表面部分の CT 像より、表面部分に塗膜は観測されなかった。このことから、塗料は厚膜を形成する塗料ではなく、木質感を損なわない含浸型塗料であることが確認できた。

3.2 機能性添加剤による耐候性向上

塗料における機能性添加剤の種類・組合せ、塗装条件は膨大であり、多数の実験が必要となる。さらに本研究では、木材が生物由来であるために撥水度

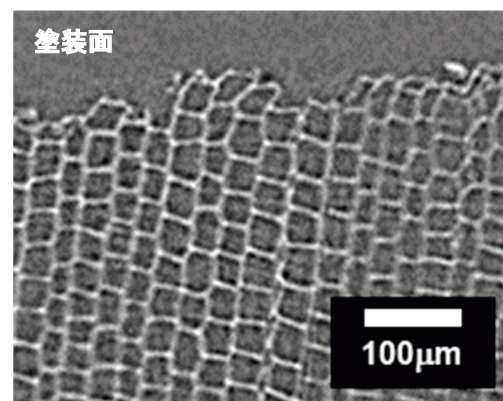
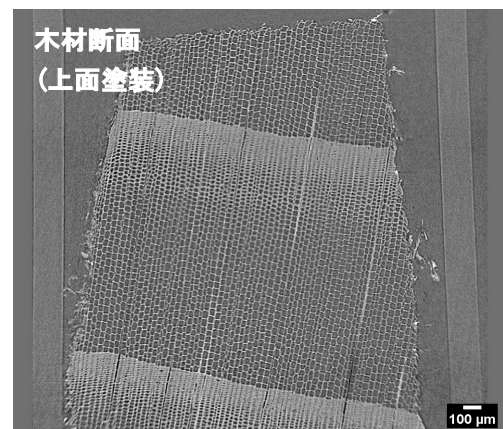


図 1 放射光 X 線イメージングによる観察

や色等の測定値が箇所毎でばらつく問題がある。これらのことから、実験をより効率的に行い、重要因子の見落としを防ぐことが非常に重要である。

近年、材料研究分野ではデータ駆動型の手法が注目されている⁷⁾。本研究では、直交表を用いて実験条件を設定し、耐候性試験を実施した。塗料の撥水度・保色性・防カビ性について、測定データをそれぞれ訓練用：検証用=8：2に分割し、機械学習（ランダムフォレスト⁸⁾）により訓練用データを解析することで予測モデルを作成し、検証用データによりモデル精度を評価した。その後、機能的添加剤及び塗布条件の効果を確認した。なお、本研究では少数データを用いて解析を行っているため、実験条件範囲の変更や実験データの追加によって効果の予測が変わる可能性があることに注意を要する。また、物性値の経時変化を予測することではなく、耐候性に影響する条件を知ることが目的であるため、耐候試験期間における試験片毎の平均値や標準偏差等を用いて解析を行った。

(1) 実験条件

設定した実験条件を表1に示す。機能的添加剤として、レベリング剤、乳化剤（CNF、キチンNF）、乾燥促進剤、紫外線散乱剤、UVA、HALS、防カビ剤について、L₁₈直交表⁹⁾を用いて因子(B)～(I)の条件

表1 実験条件（赤枠内がL₁₈直交表）

	植物油 wt %	レベリング剤 wt %	CNF wt %	キチンNF wt %	乾燥促進剤 wt %	紫外線散乱剤 wt %	UVA wt %	HALS wt %	防カビ剤 wt %	塗布量 g/m ²	木材種類	CNF種類
因子	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	0	10	5	0.1	0	0	0	0	0	100	杉・ブナ	CNF_B・CNF_C
2	0	10	7.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.1	0			
3	0	10	10	0.3	1	1	1	0.2	0			
4	0	15	5	0.1	0.5	0.5	1	0.2	0			
5	0	15	7.5	0.2	1	1	0	0	0			
6	0	15	10	0.3	0	0	0.5	0.1	0			
7	0	20	5	0.2	0	1	0.5	0.2	0			
8	0	20	7.5	0.3	0.5	0	1	0	0			
9	0	20	10	0.1	1	0.5	0	0.1	0			
10	0.2	10	5	0.3	1	0.5	0.5	0	0			
11	0.2	10	7.5	0.1	0	1	1	0.1	0			
12	0.2	10	10	0.2	0.5	0	0	0.2	0			
13	0.2	15	5	0.2	1	0	1	0.1	0			
14	0.2	15	7.5	0.3	0	0.5	0	0.2	0			
15	0.2	15	10	0.1	0.5	1	0.5	0	0			
16	0.2	20	5	0.3	0.5	1	0	0.1	0			
17	0.2	20	7.5	0.1	1	0	0.5	0.2	0			
18	0.2	20	10	0.2	0	0.5	1	0	0			

を設定した。因子(A)の植物油及び因子(J)の塗布量は固定値とした。

また、因子(K)の木材種類としてスギ・ブナの2種類、乳化剤として用いた CNF について、因子(L)として解繊度の異なる2種類を検討した。

試験片の総数は18条件×木材2種類×CNF2種類×各2枚=144枚である。データ解析は添加量や塗布量の実測値を用いて行った。

(2) 撥水度

耐候性試験前、試験期間8・16・24週について、試験片毎の撥水度を測定した。その試験片毎の撥水度データ平均値について回帰分析を行い、決定係数R²=0.81を得た。予測値と実測値の相関を図2に示す。さらに特徴量の重要度を求めた結果を図3に示す。このことから、今回の実験範囲においては機能的添加剤の中でUVA(G)の添加率が特に重要であり、木材種類(K)の影響を強く受けることが明らかになった。また、図4に撥水度に対するUVA又は木材種類の散布図を示す。UVA添加率の増加により撥水度が向上し、スギ材がブナ材より撥水度は優れることが確認できる。

ここでUVAとHALSは、併用することで、耐候性向上効果を高めることが知られているが、図3の試験結果におけるHALSの特徴量重要度は低い。UVAとHALSの併用による撥水度の比較を図5に

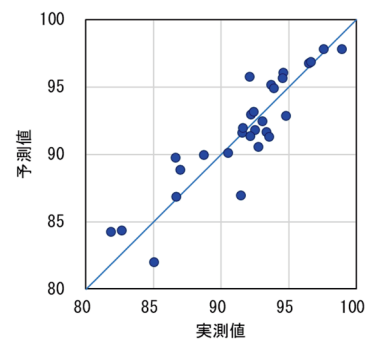


図2 撥水度予測値と実測値の評価

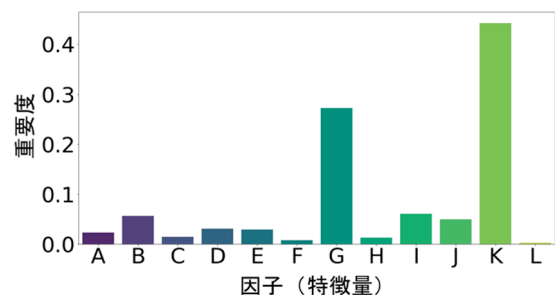


図3 撥水度の特徴量重要度

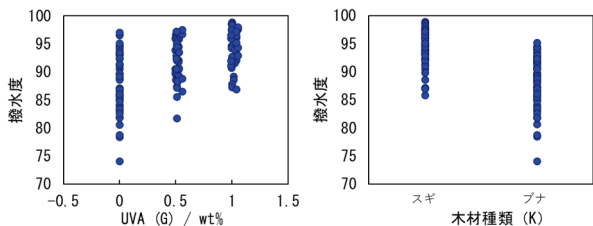


図4 撥水度の散布図

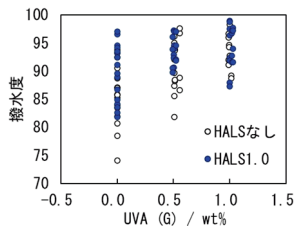


図5 UVA と HALS の併用による撥水度変化

示す (HALS 添加量 0 及び 1.0). UVA の添加量が 0.5wt%では HALS 添加による改善がみられる. UVA の添加量が 1.0wt%では全体的に撥水度がよく, 効果の確認は困難である. HALS の効果を解析するには, 今回と異なるデータ計算又は解析手法を検討する必要があると考えられる.

(3) 初期の保色性

耐候性試験前, 試験期間の 1・2・3・4 週について, 試験片毎に測色した. 木材は測定箇所により色が異なり, 実測値のままでの評価は困難である. そこで, b^* 値を用い次式より保色性の値 η を求めた⁹⁾.

$$\eta = 10 \log_{10} \left(\frac{\mu}{\sigma} \right)^2 \quad (1)$$

ここで, μ は測色した b^* 値の平均値, σ は b^* 値の標準偏差である. 保色性 η が大きい値である程, 耐候性に優れる.

保色性について回帰分析を行い決定係数 $R^2=0.91$ を得た. 予測値と実測値の相関を図 6 に示す. さらに特徴量の重要度を求めた結果を図 7 に示す. このことから, 今回の実験範囲においては木材種類(K)の影響が非常に大きく, 機能性添加剤の中では UVA(G)が重要であることが明らかになった. 図 8 に保色性に対する UVA 又は木材種類の散布図を示す. UVA 添加率の増加により保色性が向上し, ブナ材がスギ材より保色性は優れることが確認できる.

解析結果より, 木材種類の影響が大きい理由として, b^* 値の変化は塗膜ではなく木材で起きており, 検討した機能性添加剤の中では, 木材への紫外線照射を遮蔽する UVA の効果が比較的大きかったと考えられる.

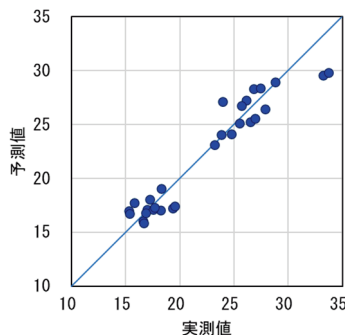


図6 保色性予測値と実測値の評価

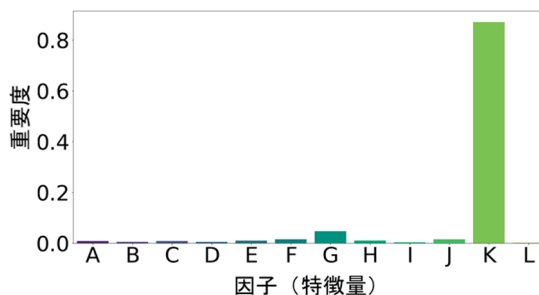


図7 保色性の特徴量重要度

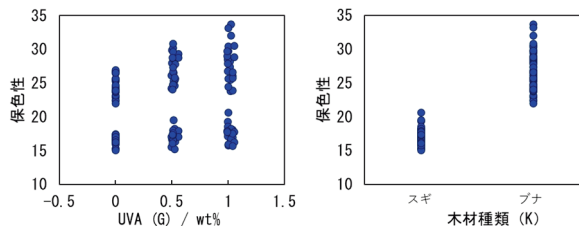


図8 保色性の散布図

(4) 防カビ性

耐候性試験開始後 5 週目に一部の試験片でカビの発生が確認されたため, 表面観察をおこないカビの有無を判定した. 分類分析を行った結果を表 2 に示す. ここでは, 正解率 = (正解数)/(全テストデータ数) = 0.90 を得た. さらに特徴量の重要度を求めた結果を図 9 に示す. 今回の実験範囲においては, 木材種類(K)の他にも塗布量(J)の影響が強く, 機能性添加剤の中では乾燥促進剤(E)及び防カビ剤(I)の添加率が特に重要であることが明らかになった. 図 10 にカビ発生の有無との相関を示す. 塗布量について, 設定値は 100g/m²であるが, 手作業での塗布のため実験誤差がある. 塗布量は, カビの発生以外に撥水度や色変化についても, 影響があると考えられるが, 特徴量重要度に大きく現れてはいない. 今回の実験では, 大きく塗布量の異なる条件で実施していないため, 他の物性値を含め検討する必要がある.

表2 カビ発生予測と実測の評価

	予測は ない	予測は ある
実際は ない	23	1
実際は ある	2	3

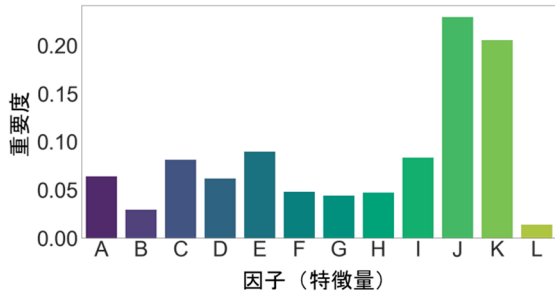


図9 防カビ性の特徴量重要度

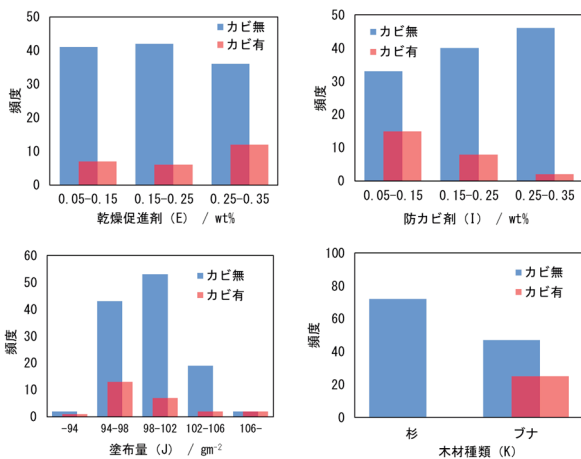


図10 カビ発生のヒストグラム図

4. おわりに

本研究では、低環境負荷である木材用水性透明系塗料について、木質感を失わない含浸型塗料であることを確認すると共に、機能性添加剤による耐候性向上の検討をおこなった。

放射光X線イメージングにより塗装部分を非破壊で観察し、煮亜麻仁油を主成分とする低環境負荷の水性塗料は含浸型塗料であることを確認した。また、実験をより効率的に行い、重要因子の見落としを防ぐために、直交表と機械学習を活用して、機能性添加剤の耐候性評価を行った。データ解析の結果、撥水度と初期の保色性については、紫外線吸収剤(UVA)が重要であり、防カビ性については、乾燥促進剤及

び防カビ剤の添加率が重要であることが分かった。また、同時に塗布条件についても解析を行い、撥水度と初期の保色性については、木材種の影響が重要であり、防カビ性については木材種その他、塗布量の影響が重要であることが分かった。

今回の研究結果は、木材用水性塗料の開発指針として重要である。また、機能性添加剤については、今回の検討範囲はごく一部であり、今後も引き続き検討を行う予定である。

最後に、放射光X線イメージング観察は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の県有ビームラインである BL07 にて実施した (課題番号: 2005040P/BL07)。

参考文献

- 1) -佐賀県総合計画 2019- 人を大切に、世界に誇れる佐賀づくりプラン。
- 2) 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).
- 3) 春名徹, 高分子添加剤ハンドブック, シーエムシー出版 (2010).
- 4) (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)石川敦子, 片岡厚, 大木博成, 何昕, 伊藤拓美, 下川知子, 林徳子, 眞柄謙吾, 小林正彦, 神林徹, 木口実, 木材保存, 45(2), 68-76 (2019).
- 5) (a)田栗有樹, 久間俊平, 円城寺隆志, 河合信次, 帆秋圭司, 平井智紀, 矢野昌之, 福元豊, 平成29年度佐賀県工業技術センター研究報告書, 9-16 (2018). (b)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, 平成30年度佐賀県工業技術センター研究報告書, 41-45 (2019). (c)久間俊平, 田栗有樹, 円城寺隆志, 帆秋圭司, 平井智紀, 矢野昌之, 福元豊, 令和元年度佐賀県工業技術センター研究報告書, 41-44 (2020).
- 6) (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).
- 7) 船津公人, 柴山翔二郎, 実践マテリアルインフォマティクス, 近代科学社 (2020).
- 8) L. Breiman, Mach. Learn., 45, 5-32 (2001).
- 9) 立林和夫, 入門タグチメソッド, 日科技連出版社 (2004).