

木材水性塗料の耐候性向上に関する研究（第3報）

—層状化合物を利用した添加剤の開発—

材料環境部

田栗有樹 久間俊平 帆秋圭司

平井智紀 矢野昌之 福元豊

屋外で使用される木製品は、紫外線や風雨に曝され劣化が進行する。特に紫外線によるリグニン成分の分解は、木材の退色につながる大きな劣化要因である。そこで、退色を抑制する機能を持つ水性木材保護塗料の添加剤を得ることを目的として、層状化合物であるモンモリロナイトに紫外線吸収作用を持つ酸化亜鉛と木材の退色抑制効果があるポリエチレングリコールを複合化した新規化合物を合成した。粉末 X 線回折、電子顕微鏡観察及び成分分析を行った結果、層状化合物中で数十 nm の酸化亜鉛微粒子が生成したことを確認できた。また、得られた新規化合物はポリエチレングリコールを層間に保持していることが分かった。

1. はじめに

屋外用途の木製品は、自然環境の中で紫外線による木質部の分解、風雨による分解物の流出や菌類・付着物による表面汚染など過酷な環境で使用される。このような劣化が進行すると製品の外観が悪くなるだけでなく、製品の機能低下にも繋がるため木材表面を塗装するなど保護対策がなされてきた。木材保護塗料は塗膜による表面保護を目的としており、耐候性、防カビ性、防虫性、撥水性等を付与するために複数の添加剤を含んでいる。屋外環境での劣化因子の影響を遮断するためには、着色剤と防カビ剤等の添加剤を含む造膜型塗料を使用することが最も効果的である。着色剤は紫外線が木材へ到達することを防ぎ、塵や埃などの飛来物やカビによる変色を目立たなくする機能があるため、着色剤を含まない透明塗膜の木材劣化抑制効果は低い。しかし、木材本来の質感や色を重視するために透明塗膜を望むユーザーも多い。また近年、公共建築物への国産材利用を推進する法律が施行され¹⁾、今後も屋外用途木製品の利用が拡大していくと予想されることから、高耐候性の透明塗料が望まれている。

太陽光による木材の劣化過程では、最初に紫外線の吸収に起因するリグニン成分及びリグニン周辺組織の低分子化が生じ、この現象が大きな劣化因子となる²⁾。これはラジカル反応により生じるものであり、木材表面の変色が進行していく。木材表面の耐候性向上の手段として、現状では着色剤の利用の他に紫外線吸収剤（UVA）やヒンダードアミン系光安

定剤（HALS）が使われている他、ポリエチレングリコール（PEG）が木材透明系塗料の耐候性を向上させることも知られている³⁾。

酸化亜鉛（ZnO）は紫外線を吸収して木材を保護する UVA の一つであり、リグニン成分の代わりに 380nm 付近の光を吸収する性質を有し、化粧品にも使用される安全な物質である。比表面積が大きいほど紫外線防御効果が高く、可視光の散乱が抑制されるため微粒化について研究開発が行われてきた⁴⁾。木材保護の観点から、リグニンは紫外線域に吸収極大を持つが、吸収帯は可視光線域まで延びているため ZnO の吸収特性がリグニン成分の保護に適していると予想される。しかし、ZnO 微粒子は活性が高いため凝集を抑制する必要がある。

また、木材の光変色抑制に効果がある物質としては PEG も知られており、紫外線により PEG が白色化して木材の暗色化を抑制していると考えられている³⁾。しかし、水溶性が高いことから、雨水による溶出やカビの発生といった課題がある。

そこで本研究では、退色を抑制する機能を持つ水性木材保護塗料の添加剤を得ることを目的に、層状化合物であるモンモリロナイトを主成分とするベントナイトに注目した。モンモリロナイトは層状化合物の一つであり、層間陽イオン（Na⁺、Ca²⁺など）と任意の陽イオンや有機物を交換できる機能が消臭剤や吸着材として利用されている⁵⁾。モンモリロナイトの層間を ZnO 微粒子を生成させる反応場として利用することで、分散性の高い ZnO 微粒子を生成す

ることが可能と考えられる。また、層状化合物の様々な有機分子を吸着する性質を利用して PEG をモンモリロナイトに固定し PEG の溶出を抑制することを目指した。

2. 実験方法

2.1 試薬

1M水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液及び塩化亜鉛は和光純薬(株)製を使用した。ベントナイトとして、クニミネ工業(株)製クニピアGを使用した。PEGは、シグマアルドリッチ製の平均分子量950-1050及び4,600を使用し、それぞれPEG950、PEG4,600と表記する。

2.2 化合物の合成

塩化亜鉛(10g)とベントナイト(7g)をイオン交換水(500 ml)に分散させ約1時間攪拌後、ろ過した。得られた固体を再びイオン交換水に分散させ、1M NaOH水溶液をpH12になるまで加えた。約1時間攪拌後ろ過、洗浄し、120°Cで乾燥させて化合物Aを得た。

また、イオン交換水(2 ml)に分散させた化合物A(0.05 g)にPEG950及びPEG4,600を表1の条件で加え、イオン交換水で洗浄し、室温にて乾燥させて化合物B群及びC群を得た。

表1 PEGの混合量

	PEG950 / g		PEG4,600 / g
B1	0.03	C1	0.1
B2	0.05	C2	0.2
B3	0.1	C3	0.4

2.3 化合物の評価

ZnOの生成とPEGの層間化合物との相互作用を評価するために、X線回折装置(Bruker AXS製D8 ADVANCE)を使用し、粉末X線回折測定を行った。特性X線にはCu-K α を用い、40 kV, 40 mAで測定し、装置付属の解析ソフトTOPASでFundamental Parameter法を用いて結晶子サイズを算出した。

2.4 形状観察及び成分分析

化合物Aを加熱硬化型の樹脂に埋め込み、切断後の断面をクロスセクションポリッシャー(日本電子製SM-09010)で研磨した。研磨面を走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-7500F)を用いて観察し、付属のEDXを用いて成分分析を行った。

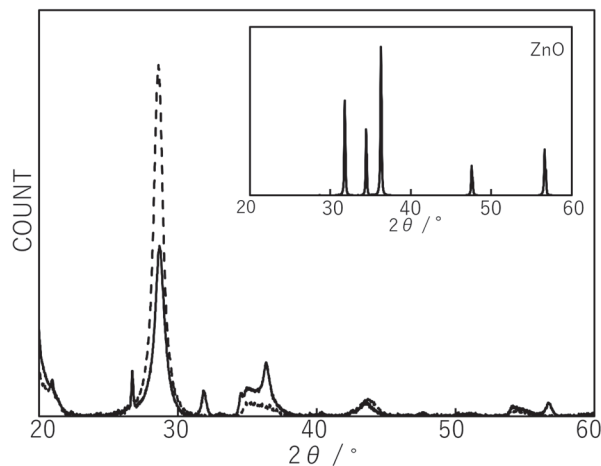


図1 化合物AのXRD回折パターン

(—) 化合物A, (---) 層状化合物

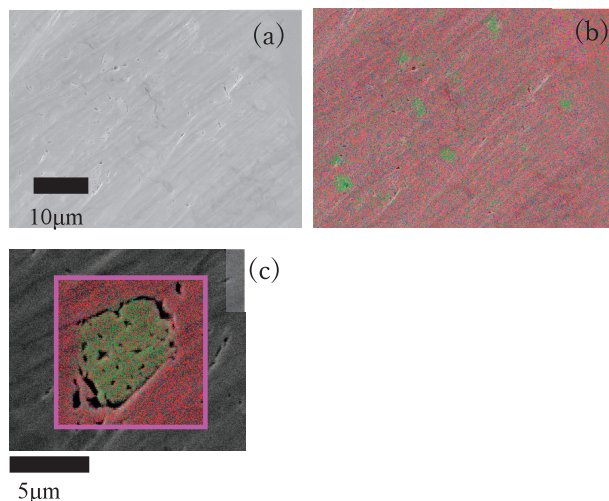


図2 化合物Aの電子顕微鏡画像

(a)SEM画像, (b)元素マッピング画像, (c)(b)の一部を拡大,

(緑) Zn, (赤) O

3. 結果及び考察

3.1 化合物Aの組成及び形状観察

化合物AにZnOが担持されていることを確認するために実施した粉末X線回折のパターンを図1に示す。原料とした層状化合物は、 $2\theta=29^\circ$ 付近に特徴的なピークを持つ。化合物Aの回折パターンには、このピークの他に新たにZnOに由来するピークが $2\theta=30^\circ$ よりも高角側に見られ、化合物AにZnOが含まれることが示唆された。

化合物A中のZnOを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した元素マッピングの結果を図2に示す。図中の緑はZn原子、赤はO原子を示している。SEMに付属のEDXを用いた結果、化合物Aから塩化物イオンは検出されず、層状化合物由来の元素(O, Si,

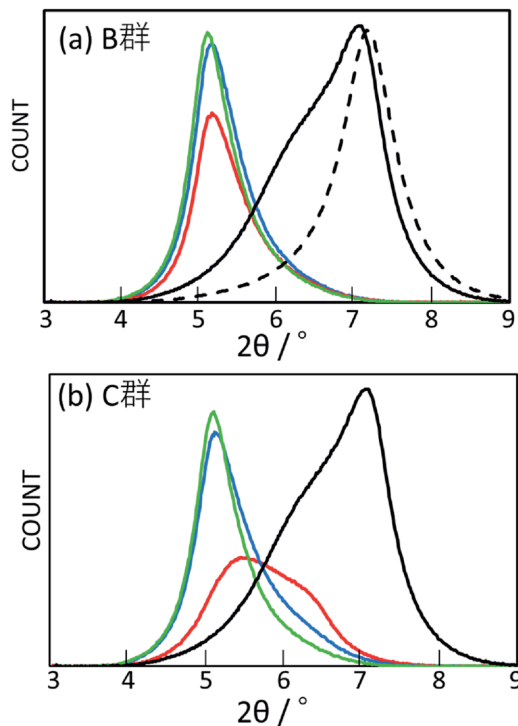


図3 化合物B群及びC群の粉末X線回折パターン
 (a)黒；化合物A，赤；B1，青；B2，緑；B3，破線；層状化合物
 (b)黒；化合物A，赤；C1，青；C2，緑；C3

Mg, Al) の他に Zn が検出された。図 2(b)においても緑の Zn が検出されており、全体に分散していることがわかる。化合物 A の粉末 X 線回折パターンで ZnO に由来するピーク ($2\theta=32^\circ$) に対して結晶子サイズを算出した結果 26nm であった。この微粒子が、図 2(c)のように凝集し 5~10 μm の塊となって存在している場所も観察された。

3.2 PEG 添加化合物 B 群及び C 群

一般的にイオン交換が可能な層状化合物は X 線回折において $2\theta=1\sim 10^\circ$ の領域に層間距離に依存した回折パターンを持ち、層間距離が増加するにしたがってピーク位置が低角側へシフトして観察される。化合物 A へ PEG を添加した化合物 B 群及び C 群に関する X 線回折パターンから層間距離 $d(001)$ を求め PEG の吸着状態について検討した。化合物 B 群及び C 群の X 線回折パターンを図 3 に、層間距離 $d(001)$ を表 2 に示す。

化合物 A の回折パターンでは、原料の層状化合物からピーク位置はほとんど変化せず、 $2\theta=6^\circ$ 付近にショルダーが現れ、複数の状態が混在していることが予想された。類似のモンモリロナイト化合物の層間距離について 50°C 乾燥では 12.6Å, 110°C で乾燥させるとモンモリロナイトの単位構造の厚さとほぼ一

表 2 化合物 B 群及び C 群の層間距離

	$d(001) / \text{Å}$		$d(001) / \text{Å}$
B1	17.1	C1	16.1
B2	17.1	C2	17.2
B3	17.3	C3	17.3
(参考)			
化合物 A ; 12.5Å, 層状化合物 ; 12.3Å			

致する 9.6Å になるとの報告がある⁶⁾。化合物 A は合成時に 120°C で乾燥させているが、表 2 より層間距離が 12.5Å を維持していることから、ZnO が層間に存在していることを示している。化合物 B 群及び C 群は共に化合物 A よりも低角側にピークがシフトしており、層間距離が広がっていることから、PEG が層間に取り込まれていることが示唆された。

化合物 B 群において、分子量が小さい PEG950 は少量添加時 (B1) から大きくスペクトルが変化し、その後は添加量が増えてもほとんど変化しなかった。一方、化合物 C 群において、PEG4,600 は C1 で強度が低下しショルダーを持つ回折パターンを経て、C2 以上で変化しなくなった。層間距離の変化も同様な傾向であった。先の報告によると、モンモリロナイト化合物に PEG を吸着させると 16.4Å まで層間が開き、この時、層間には PEG が 1 列配列していると考察されている⁷⁾。本研究では PEG 吸着後の層間距離は最大 17.3Å となっており、報告と同様に PEG が概ね 1 層、層間に取り込まれていると考えられる。今回の回折パターンの変化から、分子量が小さい PEG950 の方が層間に入りやすく、早く飽和状態に至ったと予想される。

4. おわりに

木製品の屋外使用時の課題である木材の退色を抑制する機能を持つ水性木材保護塗料用の添加剤を得ることを目的として、層状化合物に ZnO と PEG を複合化した新規化合物を合成した。粉末 X 線回折、電子顕微鏡観察及び成分分析を行った結果、層状化合物中で結晶子サイズが 26nm の ZnO 微粒子が生成したことを確認できた。また、ZnO 微粒子担持層状化合物は PEG を層間に保持できることが分かった。今後、得られた新規化合物について、耐候性等の評価を実施する予定である。

なお、本研究を実施するにあたり使用した粉末 X 線回折装置は放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金で導入した。

参考文献

- 1) 公共建築物等木材利用促進法, 平成 22 年 10 月 1 日施工.
- 2) (a)片岡厚, 木材学会誌, 54(4), 165-173 (2008).
(b)片岡厚, 木材保存, 43(2), 58-68 (2017).
- 3) (a)木口実, 片岡厚, 土居修一, 森満範, 長谷川益夫, 森口慎一, 嘉手苧幸男, 今村裕嗣, 木材保存, 23-4, 10-17 (1997). (b) 峯村伸哉, 梅原勝雄, 林産試場報, 5(3), 21-33 (1991).
- 4) (a)桜井但, 斎藤兼広, FRAGRANCE JOURNAL, 5, 79-83 (1999). (b)井下美緒, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 48(3), 169-176 (2014).
- 5) 鬼形正伸, 粘土科学, 46(2), 131-138 (2007).
- 6) 趙小夫, 浦野紘平, 小笠原貞夫, 日本化学会誌, 4, 744-749 (1989).
- 7) 趙小夫, 浦野紘平, 小笠原貞夫, 日本化学会誌, 2, 209-215 (1989).