

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82105

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15571

研究課題名（和文）塗膜/木材界面劣化機構の解明による木材塗装技術の高度化

研究課題名（英文）Development of wood coating technology through the elucidation of weathering degradation mechanism of coating-wood interface

研究代表者

神林 徹（Kanbayashi, Toru）

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・主任研究員 等

研究者番号：30772024

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、塗装木材の気象劣化機構を細胞レベルで解明することを目的とし、顕微ラマン分光法により塗膜/木材界面領域の気象劣化挙動を解析した。その結果、含浸形塗装材および造膜形塗装材のそれぞれについて、塗膜/木材界面が気象因子の影響により劣化し崩壊に至るまでの化学的変化を可視化することができた。また、塗装性能向上に効果的な基材の表面性状を検討し、粗面化処理が性能向上に有効であるととも、粗さの程度により発現する性能が異なることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塗装木材の気象劣化は主に塗膜/木材界面で進行するとされるが、微小な塗膜/木材界面領域において局所的な劣化反応を解析することは技術的に困難であった。本研究にて新たな分析手法として顕微ラマン分光法を適用したことで塗膜/木材界面における気象劣化挙動が明らかとなり、塗装木材の気象劣化機構の全容解明の進展に資する点で学術的に意義深いと考えられる。また、塗装木材の性能向上に効果的な基材表面性状に関する知見は、塗装技術の更なる高度化に貢献し得る点で、社会的にも意義があると考えている。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the present work is to determine the weathering degradation behavior of coated wood at the cellular-level using micro-Raman spectroscopy. As a result of the study, changes in the chemical components in the region of coating/wood interface of wood coated with penetrating type and film-forming type finishes during artificial weathering could be visualized. Effect of surface property of substrate wood on the weatherability of wood preservative coating was also investigated. As a result, surface roughening treatment was effective in increasing its performance and the performance depended on the surface roughness of substrate wood.

研究分野：木材の耐候性

キーワード：木材 塗装 気象劣化 劣化機構 耐候性 顕微ラマン分光法 細胞壁

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の排出による地球温暖化が注視される中、木材の利用を通じた低炭素社会の構築は重要な課題であり、木材の需要拡大が推進されている。このような背景のもと、住宅や公共建築物、商業ビル等における外装・外構部の木質化が積極的に取り組まれている。しかし、木材を屋外において非接地で使用する場合、太陽光や雨水など気象因子の作用による表層部の気象劣化が問題となる。気象劣化は木材の化学成分や表面構造を比較的短期間のうちに変化させ、変色や侵食、割れなどを引き起こす。そのため屋外利用に際しては、塗装による気象因子への抵抗性、すなわち耐候性能の付与が必要となる。ただし、塗装により木材の気象劣化を抑制できるが、気象因子の影響を完全に遮断することは難しい。特に我が国で多用されている木材保護塗料は、木目を活かす半透明仕上げとなるよう設計されており、太陽光の一部は塗膜層を透過する。そのため、塗装木材が屋外に暴露されると、紫外線を主とした透過光の影響により、塗料成分を含む木材層である塗膜/木材界面(図1)で劣化が進行していく。しかし、塗装木材が気象因子に曝されたとき、塗膜および界面付近に分布する細胞壁の何処でどのような反応が生じ、どのように劣化が進行していくのか、といった微視的な劣化機構の解明は進んでいないのが現状である。

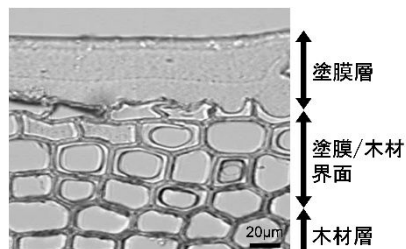


図1. 塗装木材の断面

### 2. 研究の目的

本研究では、塗装木材の屋外環境下における塗膜/木材界面劣化機構を解明することを目的とした。その中で、共焦点ラマン顕微鏡により塗膜/木材界面を局所的に化学分析することで、気象因子により界面領域のどの部分でどのような成分変化が生じ塗膜剥離や細胞壁の崩壊に至るのかを明らかにする。また、耐候性能向上に効果的な塗装条件を探索し、塗装技術の更なる高度化を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 塗装木材の分析条件の最適化

##### 試験体の作製

木材試料はスギ辺材を用い、140mm(L) × 25mm(R) × 9mm(T)に加工した。塗装面となるまさ目面をプレーナーで仕上げ、市販の塗料でメーカー推奨の塗布量および塗りつけ回数に従って刷毛塗りを行った。塗料はクリア系のもを4種類用いた。塗装試験体は2週間以上暗所に静置し、塗料を十分に乾燥させた。

##### 顕微ラマン分光分析

塗装試験体から小片(5mm(L) × 5mm(R) × 5mm(T))を切り出し、ミクロトームにより塗装面を含む厚さ15µmの木口薄切片を作製した。蒸留水で封入したプレパラートを作製し測定に供した。顕微ラマン分光法を塗装木材に適用させるため、塗料および細胞壁の両成分を同時に測定可能な条件の検討を行った。レーザーの波長は532nmと633nm、対物レンズは100倍の2種類(乾式: NA=0.9、油浸式: NA=1.4)を用いた。レーザー出力は約13mW、コンフォーカルピンホール径は100~500µmに設定した。マッピング条件は、測定間隔と1スポットあたりの照射時間および積算回数を変化させた。

#### (2) 塗装木材の劣化分析

##### 試験体の作製と促進耐候性試験

(1)と同様の手順で作製した試験体を、キセノンウェザーメーターを用いてJIS K5600-7-7に基づく条件(放射照度: 0.51W/m<sup>2</sup> at 340nm、ブラックスタンダード温度: 65、槽内温度: 38、各サイクル120分のうち水噴霧18分)で促進耐候性試験を行った。

##### 顕微ラマン分析

促進耐候性試験後の塗装試験体から、(1)と同様の手順で分析用プレパラートを作製した。その後、(1)で決定した分析条件にて塗膜/木材界面の測定を行った。

#### (3) 塗装木材の耐候性能に及ぼす基材表面粗さの検討

スギ心材からまさ目試片(140mm(L) × 70mm(R) × 9mm(T))を切り出し、塗装面をプレーナーで平滑化した。粗面化にはグラインダーを用い、研削盤の粒度は#12~#180とした。塗料は油性含浸形のものを用い、刷毛で塗装した。平滑化試片は規定量に従って塗布したが、粗面化試片は吸い込みが激しいため、規定量を塗布した平滑化試片と液面の状態が同程度となるまで塗布を続けた。塗装試片は3週間以上静置して塗料を十分に乾かした。ウェザーメーターにより(2)と同様の条件で耐候性試験を行い、その過程で耐候性評価として色差と撥水度測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 各種塗装木材における塗料分布

ラマン分光分析を行う際、特に有機物を扱う場合、測定を妨害する蛍光を低減させかつ S/N 比の高いスペクトルを得るための条件出しが重要となる。そこで、細胞壁と塗料成分を測定するための分析条件の最適化を行った。その結果、レーザー波長：532nm、対物レンズ：×100（油浸式、NA=1.4）、レーザー出力：13mW、コンフォーカルピンホール径：300 μm に設定することで、すべての塗装試験体において細胞壁および塗料成分から S/N 比が高いシャープなラマンスペクトルが得られた（図 2）。マッピング条件については、レーザーによる試料の熱損傷を避けるため、測定間隔：0.5 μm、1 スポットあたりの照射時間：0.1 秒、積算回数：4 回に設定した。これらの分析条件を適用し、各種塗装木材の塗膜/木材界面において、細胞壁をリグニンの 1343cm<sup>-1</sup>、塗料を -CH<sub>2</sub>-O- の 1444cm<sup>-1</sup> のピーク強度によりマッピングした結果を図 3 に示す。図を見ると、リグニン由来のピークは細胞間層で強く検出されており、リグニンが細胞間層に多く分布していることが確認できた。また塗料については、基材表面における塗膜の形成や細胞壁内腔への塗料成分の充填が確認できた。以上の結果より、塗装断面から細胞壁と塗料成分由来のラマン散乱光を同時に検出可能な分析条件が得られ、クリア系については様々な塗料の微視的分布を可視化できることが示された。

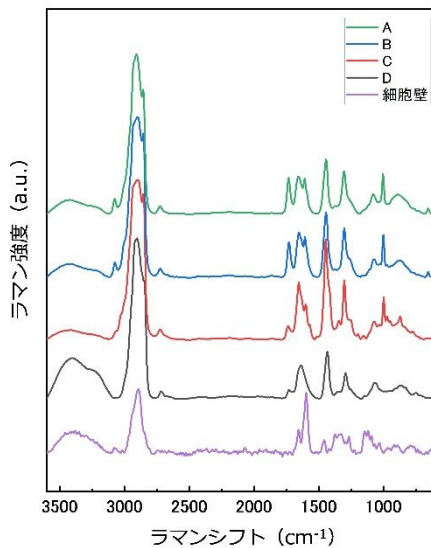


図 2 . 塗装木材 A~D の塗膜と細胞壁から得たラマンスペクトル

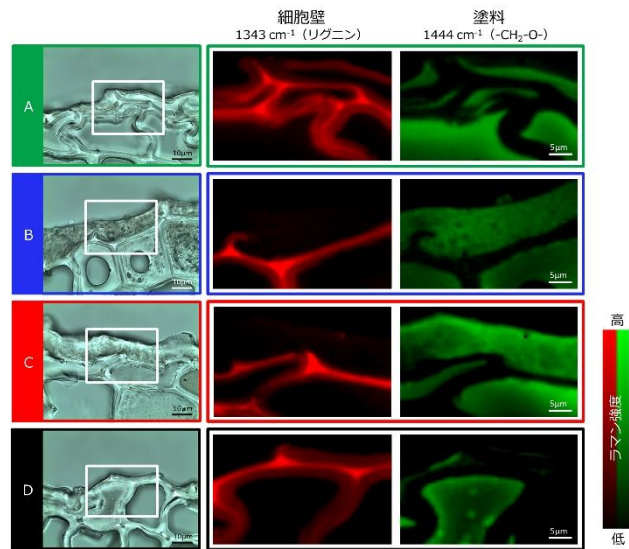
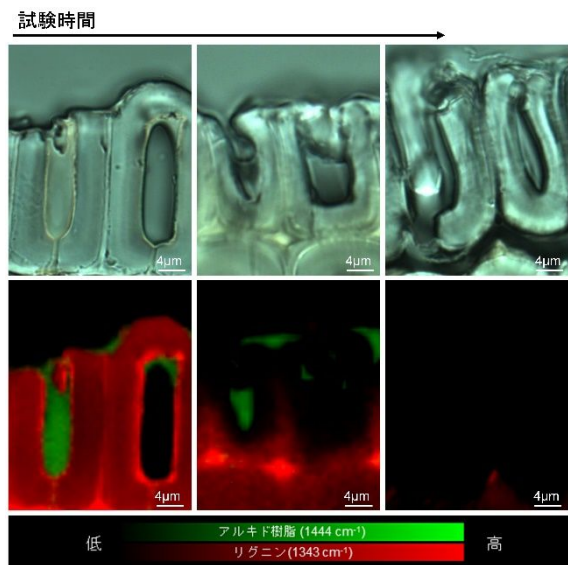


図 3 . 塗装断面のラマンマッピング（左：測定部位、中央・右：細胞壁と塗料成分の分布）

### (2) 塗膜/木材界面の気象劣化挙動

塗装木材の塗膜/木材界面領域における気象劣化挙動を解析するため、促進耐候性試験に供した試片の断面について共焦点ラマン顕微鏡を用いて前述の分析条件にて測定した。図 4 には、含浸形塗装を施した木材の試験前後において、リグニンと塗料成分をマッピングした結果を示す。リグニンのラマン像から、試片の表層側および表面付近に分布する細胞壁の内腔側からリグニンが減少している様子が確認された。このようなリグニンの分布変化は無塗装材の気象劣化過程においても確認されており、含浸形塗装を施すことで劣化速度は緩やかになるが、含浸形塗装材の表層細胞壁は無塗装材と類似した気象劣化挙動をとる可能性があることが示唆された。なお、造膜形塗装では塗膜が劣化せずとも塗膜/木材界面においてリグニンの劣化が進行し、また塗料が充填されていない細胞壁が存在する部位で劣化が進行しやすい傾向にあることが示された。



※ 試験前後の画像はそれぞれ異なる試片から取得した

図 4 . 含浸形塗料で塗装した木材表層部の促進耐候性試験前後における細胞壁および塗料成分のラマンマッピング（緑：塗料、赤：リグニン）

### (3) 塗装木材の耐候性能に及ぼす基材表面粗さの影響

塗装前に基材表面を各粒度の研削盤で粗面化した塗装試片の促進耐候性試験における撥水度と色差の変化を、図5に示す。外観観察では1500時間の試験後までに、平滑化試片および比較的平滑な#180で粗面化した試片に割れや晩材部における塗料成分の脱落が確認されたが、撥水度はいずれの試片でも99%以上の高い値を維持していた(図5a)。一方で色差の変化を見ると、いずれの粒度の粗面化試片においても変色抑制効果が認められた(図5b)。なお、1500時間試験後において#24と#16の粗面化試片は色差4程度を維持していたが、最も表面が粗い#12の粗面化試片は色差6を超えていた。以上の結果から、研削盤の粒度を粗くするほど塗料の塗布量が増大し耐候性が上昇するが、粒度がある一定値を超えると塗布量が増大しても耐候性能は向上せず、頭打ちとなり低下に転じる可能性が示唆された。

### (4) まとめ

本研究では、塗装木材の塗膜/木材界面における気象劣化機構を解明するとともに、耐候性能向上に効果的な塗装条件を探索した。促進耐候性試験により劣化させた塗装木材に対して顕微ラマン分光分析を行い、塗膜/木材界面における細胞壁成分の変化をマイクロスケールで可視化した他、造膜形塗装と含浸形塗装では細胞壁の劣化挙動が細胞レベルで異なることを示唆する結果が得られた。また、基材表面を粗面化することで塗装性能を高められる可能性が示された。これらは、塗装木材の気象劣化機構の全容解明を進展させる成果であるとともに、木材塗装技術の効率化・高度化に貢献できる。

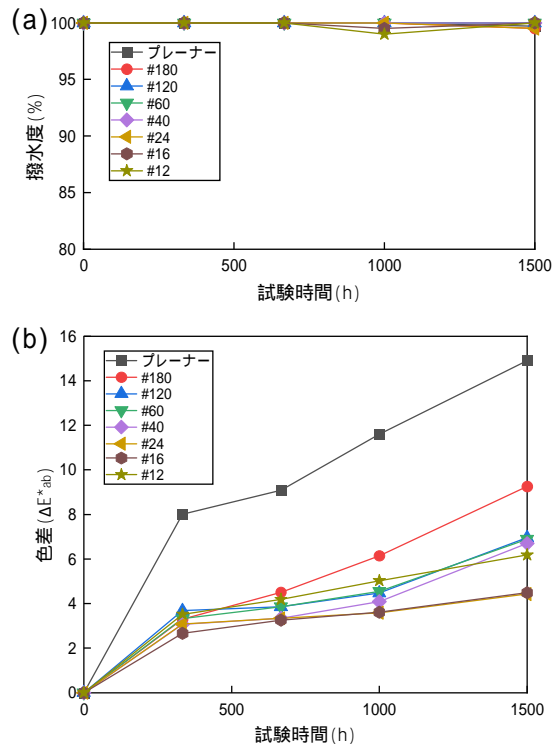


図5 . 塗装前に基材表面を各粒度の研削盤で粗面化した塗装試片の促進耐候性試験における(a)撥水度と(b)色差の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kanbayashi Toru, Matsunaga Masahiro, Kobayashi Masahiko	4. 巻 75
2. 論文標題 Cellular-level chemical changes in Japanese beech ( <i>Fagus crenata</i> Blume) during artificial weathering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Holzforschung	6. 最初と最後の頁 900 ~ 907
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/hf-2020-0229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神林徹、松永正弘、小林正彦
2. 発表標題 共焦点ラマン顕微鏡を用いた塗膜/木材界面における気象劣化解析の試み
3. 学会等名 日本木材保存協会第37回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神林徹、松永正弘、小林正彦、前田啓
2. 発表標題 木材保護塗料で塗装した木材表層における気象劣化の微視的解析
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神林徹、松永正弘、小林正彦
2. 発表標題 木材細胞壁の光劣化に及ぼす照射波長の影響
3. 学会等名 日本木材加工技術協会第38回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神林徹、石川敦子、松永正弘、小林正彦、片岡厚
2. 発表標題 屋外暴露に伴う木材細胞壁の気象劣化挙動の解析 ー辺材部と心材部の比較ー
3. 学会等名 日本木材保存協会第36回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神林徹、松永正弘、小林正彦、石川敦子、片岡厚
2. 発表標題 各種木材保護塗料で塗装した木材表層の顕微ラマン分光分析
3. 学会等名 第71回日本木材学会大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関