

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04681

研究課題名（和文）機能性ナノマテリアル類を紫外線劣化抑制剤とするナノコンポジット漆材料の開発

研究課題名（英文）Development of Nanocomposite Lacquer Materials Using Functional Nanomaterials as Ultraviolet Stabilizers

研究代表者

佐藤 徹雄（SATO, Tetsuo）

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：70369924

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、漆塗料の機能開発において最重要課題のひとつである漆塗料への「紫外線劣化抑制機能の付与」を目的として、全工程を「紫外線吸収ナノ粒子の漆塗膜への均一分散法の確立」、「紫外線吸収ナノ粒子による構造色発現を利用した塗装法の開発」、「バイオナノファイバーを骨材とするナノコンポジット乾漆の創製」の3つの区分に分割し、各区分の目標の実現を通して紫外線吸収ナノ粒子による紫外線劣化抑制機能を備えたナノコンポジット漆材料の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、漆塗料の耐光性の改善を目的として、漆塗料の分解抑制に寄与するシリカシェルと漆塗料への親和性向上を意図したアルキルシエルのダブルシェル構造を有する酸化チタンナノ粒子を紫外線吸収剤として開発したことを特徴とする。さらに、漆塗料の機能向上に特化した補強材となるバイオナノファイバーのクライオゲルを作製したことで、漆塗料の欠点の克服と高付加価値化が図られ、今後その利用機会の拡大に伴う漆塗り文化の発展が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In the development of high-performance Japanese lacquer coatings, the most important issue is to provide UV degradation inhibiting effects to lacquer coatings. In this study, the entire process was divided into three sections: Establishment of uniform dispersion method of UV-absorbing nanoparticles in lacquer coatings, Development of coating method using structural color expression by UV-absorbing nanoparticles, and Creation of nanocomposite dry lacquer using bio-nanofiber as an aggregate. Through the realization of the goals of each category, we developed nano-composite lacquer materials with UV degradation inhibiting function by UV-absorbing nanoparticles.

研究分野：有機合成化学

キーワード：漆 紫外線抑制剤 ナノ粒子 バイオナノファイバー ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

漆塗料への「紫外線劣化抑制機能の付与」は、長年にわたる漆塗料の機能開発において最重要課題のひとつである。漆塗膜は、独特の光沢や優美な質感を持つとともに化学安定性が高く、耐水性や耐薬品性に優れることから数千年の保存に耐えうる堅牢性も有している。しかしながら、漆塗膜は唯一紫外線耐性に劣り、屋外での用途は劣化による光沢の低下と白化が急速に進行する。例えば、精製漆膜への紫外線照射実験では、約1年(実環境換算)で明確な色差の変化が観察されている¹⁾。

このような背景の下、漆塗膜の紫外線劣化抑制技術の開発が盛んに行われてきた。主な紫外線劣化抑制技術としては、紫外線吸収剤の開発が挙げられる¹⁾²⁾。しかし従来の方法は、漆塗膜を紫外線吸収剤を含む樹脂やガラスでコーティングするものであり、漆塗膜本来の質感は表現できない。そこで、漆液に直接分散でき、漆塗膜の質感に影響を与えない紫外線吸収剤の開発が望まれている。文化財保護の観点からも重要な課題であるが、実用に耐えうる漆塗膜への混合型紫外線吸収剤は見出されていない。

ところで、精製漆液は、主成分のウルシオール、水溶性のゴム質とラッカーゼ、不溶性の糖タンパク、水からなる。このうち、塗膜を形成するウルシオールは、カテコールの3-位に長鎖アルキル基を有し、親水性部位と親油性部位を併せ持つ界面活性剤型の分子である(図1)。精製漆では、1μm前後の水溶性物質を核とするウルシオールの逆ミセル構造を形成しており、これらは塗膜表面近傍に偏在している³⁾(図2)。紫外線照射により漆塗膜表面が分解されると、ゴム質等の水溶性物質が表層に露出し、さらにこれらが流出することで塗膜表面の光沢の減少と白化が現れる⁴⁾。この際、漆塗膜の紫外線分解を抑制しながら水溶性成分の粒子の表面露出も制御する手法が開発できれば、最善の紫外線劣化抑制技術となる。

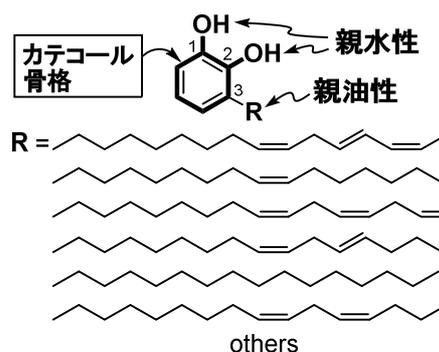


図1. ウルシオールの分子構造

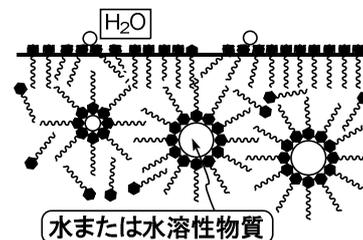


図2. ウルシオール逆ミセル構造

一方、近年セルロースナノファイバー(CNF)やキトサンなどのバイオナノファイバーを樹脂用強化繊維として活用する方法が注目されており、宮腰らは、TEMPO酸化CNFを混練した漆塗料を塗布した試験片の強度が、CNF未添加の漆塗料と比較して増大することを明らかにしている⁵⁾。本申請者は、これらのナノファイバーが紫外線吸収剤の分散材としても有望ではないかと考えているが、親水性のCNFが、主に親油性の漆液中で十分に分散していない可能性があると考え、いかにCNFを漆液中に分散させるかが課題となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機・無機ダブルシェル型TiO₂ナノ粒子を紫外線吸収剤とすることで、漆塗膜本来の質感を維持しながら、漆塗膜へ紫外線劣化抑制機能を付与することである。この際、紫外線吸収ナノ粒子を漆塗膜表面および内部に適切に配置させることで目的の達成を目指した。そして全工程を「紫外線吸収ナノ粒子の漆塗膜への均一分散法の確立」、「紫外線吸収ナノ粒子による構造色発現を利用した塗装法の開発」と「バイオナノファイバーを骨材とするナノコンポジット乾漆の創製」の3つの区分に分け、それぞれの区分の目標の実現を通して、目的とする有機・無機ダブルシェル型TiO₂ナノ粒子を紫外線劣化抑制剤とするナノコンポジット漆材料の創製について検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、研究の目的に示した3つの目標を通して、有機・無機ダブルシェル型TiO₂ナノ粒子を紫外線吸収剤とする漆塗膜の紫外線劣化抑制技術の開発を行った。目標ごとの詳細は以下のとおりである。

(1) 紫外線吸収ナノ粒子の漆塗膜への均一分散法の確立

すでに確立している有機・無機ダブルシェル型TiO₂ナノ粒子の合成法に基づいて、ナノ粒子表面にウルシオールに対して求核的に作用するチオール基やアミノ基などの官能基の導入を検討した。

(2) 紫外線吸収ナノ粒子による構造色発現を利用した塗装法の開発

ナノ粒子/ポリマー複合系での構造色制御に関して、金ナノ粒子とポリマーの混合割合を変化させた際の構造色の発現状況について調査した。

(3) バイオナノファイバーを骨材とするナノコンポジット乾漆の創製

CNF 類やキトサンナノファイバー単独、もしくはそれらの混合物の水分散液について、凍結乾燥法によってクライオゲルの作製を検討した。この際、CNF 表面にウルシオールとの親和性向上を目的としてカテコール基の導入方法についても調査した。

4. 研究成果

(1) 紫外線吸収ナノ粒子の漆塗膜への均一分散法の確立

漆へ耐光性付与可能な新規紫外線吸収剤として光触媒TiO₂ナノ粒子に着目し、漆塗料の分解抑制に寄与するシリカシェルと漆塗料への親和性向上を意図したアルキルシエルのダブルシェル構造を有するTiO₂ナノ粒子を合成して、紫外線吸収特性を確認したところ、有機物分解特性を抑制しつつ酸化チタンの紫外線吸収能を生かすことができることを明らかにした(図3)。

さらに、合成したダブルシェル型TiO₂光触媒ナノ粒子のさらなる機能化に向けて、末端にアミノ基またはチオール基を有するシランカップリング剤により表面修飾をおこない、表面機能化TiO₂光触媒ナノ粒子を調製した。得られた表面機能化TiO₂光触媒ナノ粒子は、酸化条件でモデル化合物であるカテコールと直接反応し結合を形成することが確認できた。

研究期間全体を通じて、ウルシオールとの結合性置換基を表面に備えた紫外線吸収特性を有するダブルシェル型TiO₂ナノ粒子を作製した。



図3. ダブルシェル型TiO₂光触媒ナノ粒子

(2) 紫外線吸収ナノ粒子による構造色発現を利用した塗装法の開発

漆への高意匠性付与のため、ナノ粒子/ポリマー複合系での構造色制御に関する研究については、溶媒の種類や金ナノ粒子とポリマーの混合割合によってナノ粒子の集合状態が変化することを明らかにした。この際、青色の構造色が発現する金ナノ粒子の添加割合を特定することができた。

研究期間全体を通じて、ナノ粒子/ポリマー複合系での構造色制御について検討し、構造色を発現するナノ粒子とポリマーの混合割合を見出した。

(3) バイオナノファイバーを骨材とするナノコンポジット乾漆の創製

まず、各種バイオナノファイバー単独のヒドロゲルの凍結乾燥により、補強材として適したクライオゲルの作製方法を確立した。つづいて、ウルシオールとCNFの親和性向上を目的として、CNF表面にカテコール基とアミノ基を導入し、ゲル状の高含水物の形成が確認できた。さらに、環境調和型の漆塗料用骨材として、表面をポリドーパミンで修飾したセルロースナノファイバーとゼラチンとの複合クライオゲルを作製した(図4)。

研究期間全体を通じて、漆液との親和性向上を指向したバイオナノファイバーを主体とする複合ヒドロゲルおよびクライオゲルの作製に成功した。

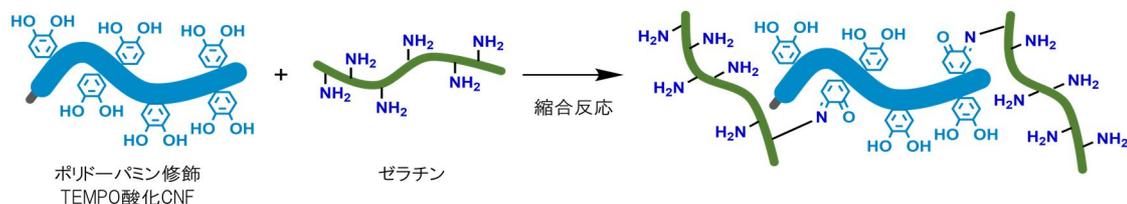


図4. バイオナノファイバー由来の複合クライオゲル

<引用文献>

- 1) 鈴木孝宗、寺島千晶、鈴木智順、藤島昭：工業材料、**67** (12)、20–23 (2019) .
- 2) 蛭名武雄、佐浦みどり、松川泰勝：Synthesiology、**11** (2)、69–80 (2018) .
- 3) 渡部修、高瀬つぎ子、長井勝利：色材、**76** (9)、337–341 (2003) .
- 4) 大藪泰、阿佐見徹、小川俊夫：マテリアルライフ、**10** (1)、43–51 (1998) .
- 5) 日本製紙株式会社 . 特開 2018-109155 号 . 2018-07-12 .

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 0件）

1. 著者名 Matsubara Masaki, Sakonaka Ayame, Meguro Noa, Tokutake Akiko, Sato Tetsuo, Kanie Kiyoshi	4. 巻 62
2. 論文標題 Organic-Inorganic Dual-Coated TiO ₂ Nanoparticles for Regulation of Photocatalytic Activity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1739 ~ 1744
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2021127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	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 菊地步未, 佐藤 徹雄
2. 発表標題 表面化学修飾によるカテコール基含有バイオナノファイバーの合成
3. 学会等名 第28回高専シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 相原凜紗, 佐藤徹雄, 松原正樹
2. 発表標題 チオール基修飾TiO ₂ ナノ粒子による新規漆添加剤の開発
3. 学会等名 産学連携シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水戸理江, 佐藤徹雄, 松原正樹
2. 発表標題 金ナノ粒子疎水性ポリマーの有機無機コンポジット薄膜による光学特性制御
3. 学会等名 第29回高専シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 渡邊瑠久, 佐藤徹雄, 松原正樹
2. 発表標題 かぶれおよび光劣化を低減する漆向け添加剤の開発
3. 学会等名 第29回高専シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 遠藤尊, 佐藤徹雄, 松原正樹
2. 発表標題 ウルシオールのかぶれ抑制効果を指向した求核性添加剤の検討
3. 学会等名 第29回高専シンポジウム
4. 発表年 2024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
研究 分 担 者	松原 正樹 (MATSUBARA Masaki) (40746111)	仙台高等専門学校・総合工学科・准教授 (51303)	

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
---------	---------