

酵素反応型塗料開発における非イオン型界面活性剤の検討

高分子系チーム 橋 洋一

要 旨

これまでに漆を酵素反応型塗料として捉え、その優れた反応システムを新規塗料の開発に向けて利用する試みがなされてきた。その中で、界面活性剤の働きが、一つの重要なファクターであることがわかってきた。今回、界面活性剤としてシヨ糖ステアリン酸エステルを用い、その種類・添加量を変えることで、塗膜形成能や塗膜物性に及ぼす影響について評価を行った。その結果、新たな酵素反応型塗料として塗膜化できることを見出し、最終的に、高い光沢度と透明度を有する塗膜作製条件を導き出すことができた。

1. はじめに

漆は、ウルシ科植物から採取された樹液を原料とする天然樹脂塗料であり、主として、油分であるウルシオール（長鎖不飽和アルキルが置換したカテコール誘導体からなる脂質成分）と、油分中に分散した水分（水に溶解した水溶性多糖類や酵素を含む）とからなる。漆の硬化反応は、主に酸化酵素（ラッカーゼ）がウルシオールを酸化重合することにより進行すると考えられている。この反応は常温で進行し、省エネルギーという観点から、今後の環境調和材料における高分子反応設計に重要な要素となりえる。

これまでに、この酵素反応を利用した漆類似の塗料開発は様々行われてきた。主に、ウルシオールの合成或いはウルシオール類似物の合成が多い。その中で、油分であるウルシオールを第1成分とし、水分を第2成分とすると、第1成分と第2成分を均一化するための第3成分つまり、界面活性剤が着目されてきた。これまでに、リン酸尿素デンプンを第3成分とし、酵素反応型塗料の研究が行われており、得られる塗膜物性について詳細な検討がされている¹⁾。本研究は、食品に幅広く用いられているシヨ糖ステアリン酸エステルを第3成分として用いることで、汎用性・安全性に考慮し、環境調和を主軸と

した材料の創出を目指すものである。

具体的には、非イオン性界面活性剤であるシヨ糖ステアリン酸エステルを第3成分とし、ウルシオールとラッカーゼの系に導入することで、塗膜の形成能及び得られた塗膜の評価（光沢・ヘーズ・硬度）を行った。

2. 実験

2.1 試薬

ウルシオールは株式会社佐藤喜代松商店社製を用いた。シヨ糖ステアリン酸エステル（図1）は、ステアリン酸の導入率の異なる3種類を用いた。それぞれ、S-1, S-2, S-3とし、詳細は表1に示す。ラッカーゼは天野エンザイム株式会社のラッカーゼ M120を用いた。

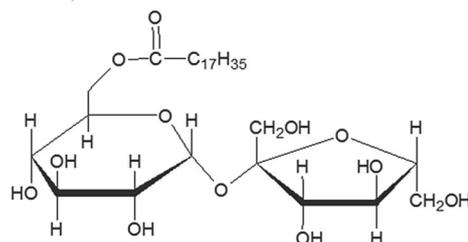


図1. シヨ糖ステアリン酸モノエステル

表1. 使用したシヨ糖ステアリン酸エステル

シヨ糖ステアリン酸 エステル	エステル組成		融点(°C)	
	モノエステル含量 (%)	ジ・トリ・ポリエステ ル含量(%)		
S-1	約0	約100	55	親油性
S-2	約20	約80	58	親油性
S-3	約40	約60	56	親水性

2.2 酵素反応型塗膜の形成

ウルシオール 8g に対し、水 2 ml とシヨ糖ステアリン酸エステルを所定の量 (0.08, 0.4, 0.8 g) 添加し、さらにラッカーゼ水溶液 700 μ l を加えた。30 分間室温にてプラスチック製ヘラで攪拌を行った後、ガラス板上にフィルムアプリーター (50 μ m) を用いて塗布し、恒温恒湿 (20°C/80%RH) で乾燥させた。また、比較としてシヨ糖ステアリン酸エステルを添加しない系も同様に行った。乾燥時間の測定は、塗料乾燥時間測定器 (太佑機材株式会社) を用いた。乾燥時間は、指触乾燥時間とした。

さらに、前述の条件で攪拌を行った後、60°C で 1 時間攪拌を行い、同様に塗布し、恒温恒湿で乾燥を行った。

2.3 鏡面光沢度・ヘーズ測定

各条件で得られた漆塗膜の鏡面光沢度測定を行った。測定は、スガ試験機株式会社製グロスメーター UGV-6P を用いた。JIS K 5600 に準拠し、測定角度は 60° とした。

各漆塗膜のヘーズ測定は、スガ試験機株式会社製ヘーズメーター HZ-2P を用いた。ヘーズ値は、

$$\text{ヘーズ} = \frac{\text{拡散透過率}}{\text{全光線透過率}} \times 100$$

で求められ、塗膜の濁り度を示す。測定は、JIS K7105 に準拠し行った。

2.4 硬度測定

得られた塗膜の表面硬度は、株式会社フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープ HM2000 XYp を用いた。塗膜は、1% のシヨ糖ステアリン酸エステルを添加し、60°C で 1 時間攪拌を行ったサンプルを用いた。荷重は 30 mN とし、23°C の恒温状態で測定した。硬度測定のみ、20°C/80%RH と 20°C/70%RH で乾燥させた塗膜を用いた。

3. 結果と考察

3.1 塗膜形成

塗布後 1 か月経過した塗膜の写真を図 2 に示す。図中におけるパーセント表示は、ウルシオールに対するシヨ糖ステアリン酸エステルの重量の割合を示す (1% : 0.08 g, 5% : 0.4 g, 10% : 0.8 g)。シヨ糖ステアリン酸エステルを添加しない場合 (0%) では、塗膜の形成が見られなく、ガラス上でただらに固まっていた。また、S-1 の場合でも、0% と同様に塗膜は形成せず、油分と水分が分離した状態で固化した。一方、S-2、S-3 の場合、塗膜として得ることができた。これは、油分と水分の相溶性

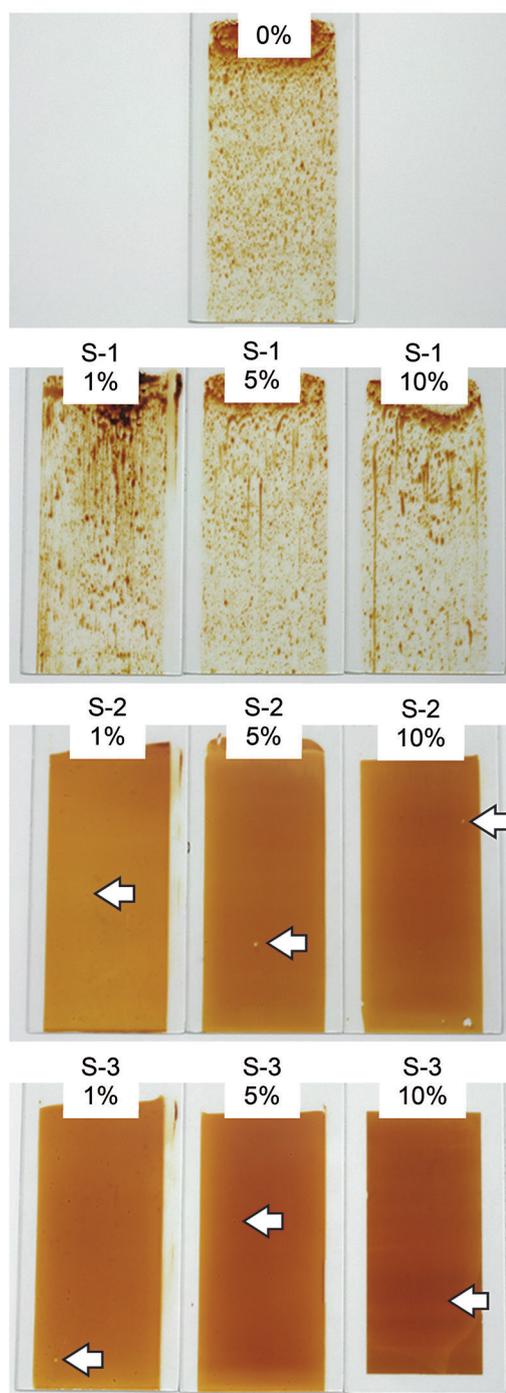


図 2. 塗膜写真 (乾燥条件 20°C/80%RH)
矢印は微小固形分を示す。

表 2. 酵素反応型塗料の乾燥時間測定

	1%	5%	10%
0		-	
S-1	-	-	-
S-2	6.2 h	>24 h	>24 h
S-3	3.9 h	3.8 h	1.9 h

の違いに起因するためである。

乾燥時間測定の結果を表2に示す。塗料としては乾燥時間の早い方が良いと言える。S-3の場合、ショ糖ステアリン酸エステル添加量の増加に伴い乾燥時間の短縮が見られ、10%添加すると指触乾燥時間は1.9hと非常に速い乾燥時間となった。一方、S-2の場合、1%を添加量すると乾燥時間は6.2hとなり、S-3の1%と比較して乾燥時間が長くなった。また、5%、10%の添加量の場合、乾燥までに24時間以上を必要とした。これは、図2の写真からでは判断しにくい、塗膜表面に微小の固形物が観察されており(矢印部分)、ショ糖ステアリン酸エステル溶解性が悪いいため乾燥時間が長くなったと考えられる。

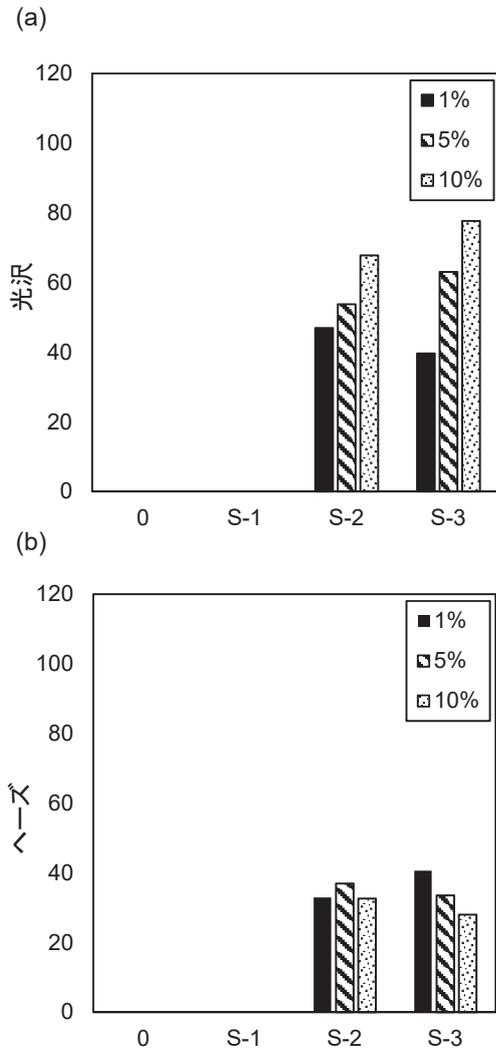


図3. 塗膜の評価試験
(a) 光沢度測定 (b) ヘーズ測定

3.2 塗膜の評価

得られた塗膜の鏡面光沢度測定の結果(図3a)、ヘーズ測定の結果(図3b)を示す。S-2とS-3を比較すると、光沢度、ヘーズ共にほとんど差は見られなかった。一方で、添加量の違いを比較すると、光沢値は、添加量が1%の場合、40~50となり、さらに添加量の増加と共に増加し、10%の場合では、70~80の値となった。また、

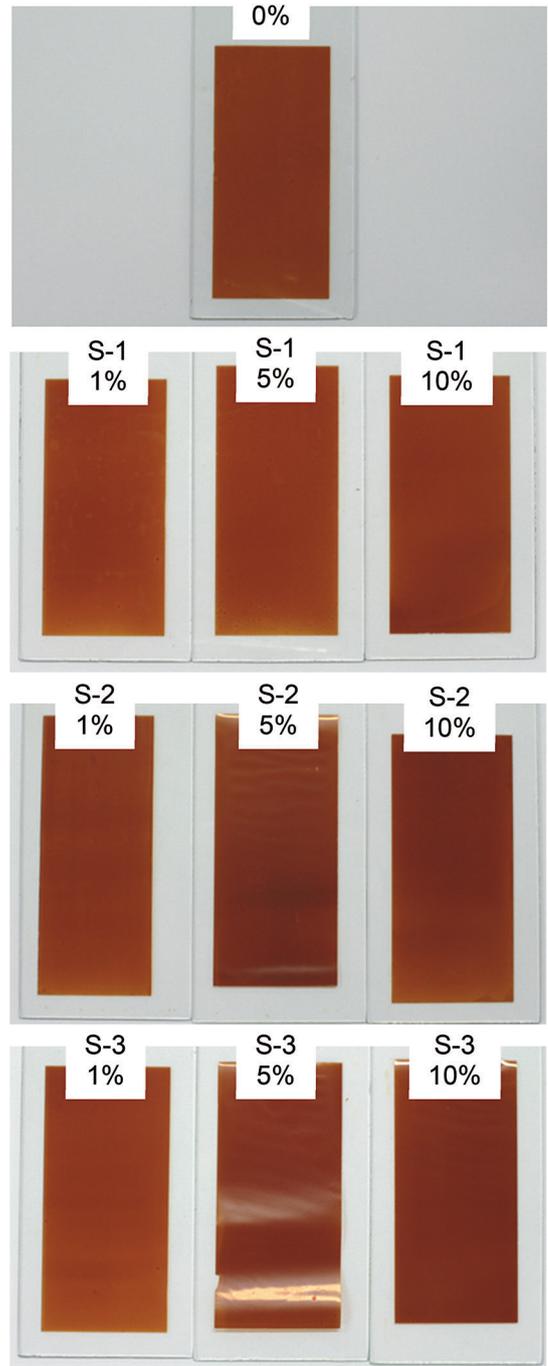


図4. 加熱攪拌後の塗膜写真(乾燥条件20°C/80%RH)

ヘーズの値を比較すると、添加量の増加と共に減少の傾向が見られた。これらの結果は、前述のように、油分と水分の相溶性に起因すると考えている。

③ 漆刃を用いて傷を入れる。V字型の四角形になった前回の傷の外側に刃を入れ、傷を拡幅するように樹皮を切り落とす。V字型の四角形の傷の各辺（右下辺・右上辺・左上辺・左下辺）に、計4回刃を入れる。順番はその時によって異なる。初めにVの下端に漆刃の下端をあてて押し込むように刃を入れ、そのままVの上方にむけて湾曲した漆刃を回転させるようにしてVの上端まで断ち切る（写真3）。

3.3 加熱（60°C）後の塗膜形成

加熱攪拌は、酵素反応型塗料中における水分を減少さ

せると共に、シヨ糖ステアリン酸エステル融点以上にすることで相溶性を上げることを目的としている。塗布後1か月経過した塗膜の写真を図4に示す。加熱攪拌前（図2）とは異なり、今回検討したすべての条件で塗膜が得られた。乾燥時間を測定した結果（表3）全体的に乾燥時間が遅くなった。これは、加熱による酵素の失活が影響していると考えられる。

表3. 加熱後の乾燥時間測定

	1%	5%	10%
0	>72 h		
S-1	>24 h	>24 h	>24 h
S-2	12.9 h	8.5 h	8.0 h
S-3	8.5 h	5.0 h	5.1 h

3.4 加熱後得られた塗膜の評価

得られた塗膜の鏡面光沢度測定の結果（図5a）、ヘー

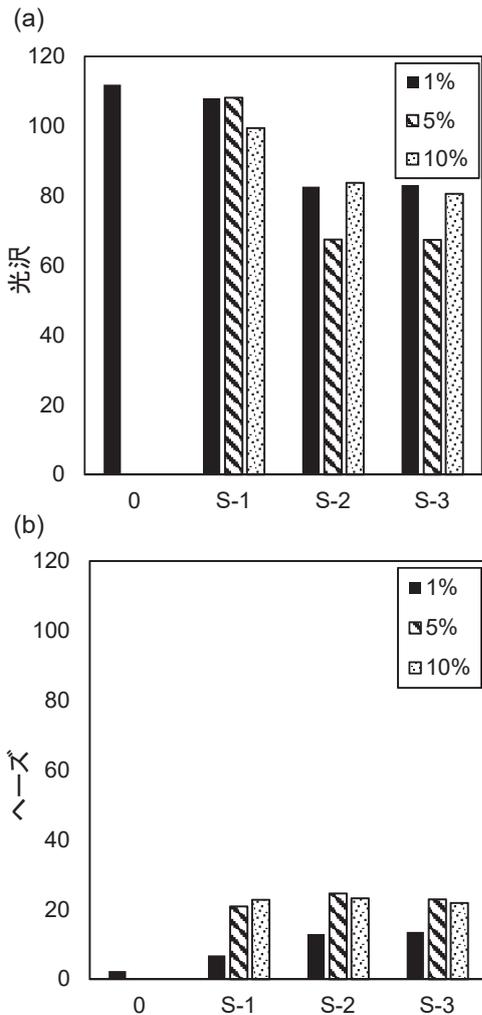


図5. 加熱攪拌後の塗膜の評価試験
(a) 光沢度測定 (b) ヘーズ測定

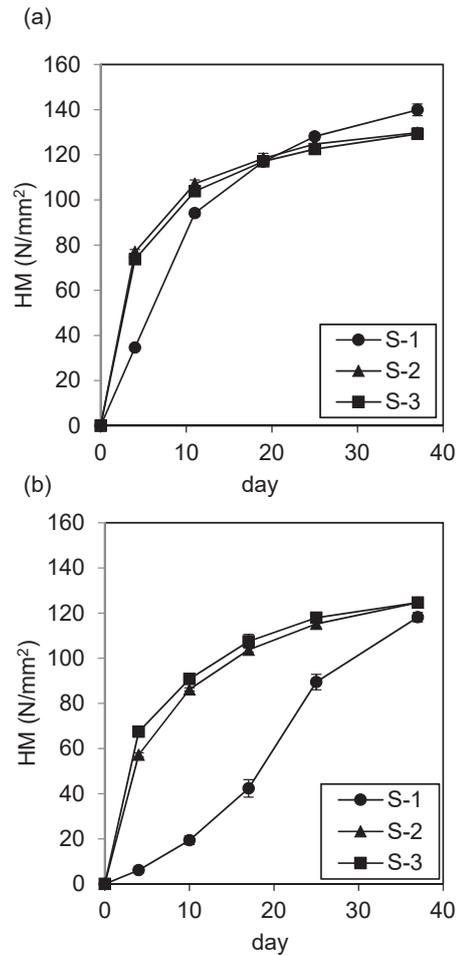


図6. 塗膜の硬度測定
(a) 20°C/80%RH (b) 20°C/70%RH

ズ測定の結果（図 5b）を示す。図 3 と比較して、S-2、S-3 の場合は、光沢値の増加及びヘーズの減少が見られた。これは、ショ糖ステアリン酸エステルが溶解し、塗料の均一性が増加したためである。一方、0% 及び S-1 において、光沢値が非常に高く、また、ヘーズ値が低い塗膜が得られた。しかし、乾燥時間が非常に遅く、特に 0% の場合、塗布後 72 時間経過しても乾燥していなかった。

3.5 硬度測定

加熱攪拌後の塗膜に関して、塗膜硬度の経時変化を追跡した（図 6）。それぞれ (a) 20°C / 80%RH (b) 20°C / 70%RH での乾燥結果を示す。硬さは、マルテンス硬度 (HM) である。図 6 (a) の場合、表 3 に示したように S-1 が初期の乾燥時間が遅かったため、立ち上がりが遅く、S-2、S-3 が 75 N/mm² であるのに対し、S-1 は 35 N/mm² と半分以下の値となった。塗布後 20 日ではすべてのサンプルで 120 N/mm² 程度となった。この値は、天然の漆塗膜 (140 N/mm²) と比較してわずかに低い程度であった。また、図 6 (b) の場合、図 6 (a) よりもさらに硬度の立ち上りに明確な差が見られ、塗布後 40 日ですべてのサンプルの硬度は 120 N/mm² 程度となった。

4. まとめ

本テーマは、漆の有する酵素反応に着目し、反応に関わる主要要素（ウルシオール・酵素）を抜き出したうえで、新たな酵素反応型塗料の開発を目指すものである。非イオン型の界面活性剤として、食品などに幅広く使われているショ糖ステアリン酸エステルを用いた。添加量を検討することで、塗膜の形成が確認できた。また、乾燥時間は遅いものの、高い光沢度と透明度を有する塗膜作製条件を導き出すことができた。塗膜の評価では、漆塗膜には及ばないが、一つの指標が得られたと考えているため、引き続き検討を行っていきたい。

5. 参考文献

- 1) 大藪 泰 他：色材, 68, No.12, p. 729 (1995).