

## セルロースナノファイバーを用いた樹脂、ガラス面への防曇膜の形成

續木康広 門家重治

## Formation of anti-fog coating on resin or glass surface utilizing cellulose nanofiber

TSUZUKI Yasuhiro and MONYA Shigeharu

本研究では、セルロースナノファイバー(CNF)の透明性、親水性等の特徴を活かし、CNF層をガラス・樹脂上に強固に形成し、防曇性及び耐久性に優れた透明のCNF/樹脂積層体の開発を行った。本報では、樹脂表面へのCNF層の形成方法を検討した。その結果、ウレタン樹脂とCNFを複合化することでCNFと基材となる樹脂との接着が可能となった。さらに、CNF/ウレタン層を形成することで、基材となる樹脂に、防曇性を付与することができた。

キーワード：防曇性、セルロースナノファイバー、樹脂複合

## はじめに

CNFは、高強度で軽いという特徴を持ち、植物由来のため、二酸化炭素の排出抑制効果も期待できる持続型資源であることから注目され、積極的に研究開発が行われている。

CNFは、親水性のナノファイバーであり、繊維幅が特に微細なものは透明材料となることが知られている<sup>1)</sup>。これらの特性を活かし、樹脂、ガラスなどの材料表面にCNF層を形成することができれば、透明性を保ちつつ、防曇性という新たな機能の付与が期待される。

一方、施設園芸等に利用される樹脂フィルムやガラスは、結露、曇りによる太陽光の透過率減少によって、植物の成長に悪影響を及ぼすため、結露、曇りを防止する処理が施されている<sup>2)</sup>。しかし、この処理は耐久性が乏しいことが問題となっている。

前報<sup>3)</sup>では、ウレタン樹脂を用いたCNF/ウレタン層の形成について報告したが、透明性と白化に課題が残った。そこで、本報では、CNF/ウレタン層の透明性の改善に取り組んだ。また、樹脂基材へのCNF層の形成について検討し、耐久性を評価したので報告する。

## 実験方法

## 1. 透明性の改善

## (1) 攪拌方法の検討

固形分量35%のウレタン樹脂（ヘンケルジャパン(株)製ヨドゾールRX7）と0.2%のCNF水分散液をビーカーに入れ、ホモジナイザー（アズワン(株)社製AHG-160D）及び振とう攪拌機（アズワン(株)社製SRR-2）で攪拌処理を行った。ホモジナイザーを用いた場合では、200mlビーカーに0.2%CNF 102gとウレタン樹脂 2.3gを測り取った後、5000rpmで、1分、5分、15分攪拌した。また、振とう機を用いた場合は、250mlのポリ瓶に0.2%CNF 102gとウレタン樹脂 2.3gを測り取った後、150rpmで、1分、5分、15分攪拌した。

攪拌を行ったCNFとウレタン樹脂の混合物1gをシリコンゴムで2.5cm×2.5cmの囲いを作ったガラス板上に広げ、40℃で1晩乾燥させ、CNF/ウレタン層を成形した。CNFとウレタン樹脂の配合比は、固形分換算でCNFの添加量を20%とした。

## (2) 透明性の評価

成形したCNF/ウレタン層の透明性の評価は、目視による評価及び紫外可視分光光度計（日本分光(株)製V-570）を用いたヘイズ測定（曇り度）で行った。

## 2. 樹脂基材への塗工

### (1) 樹脂への CNF/ウレタン層の塗工

ウレタン樹脂と 0.5%CNF 水分散液をビーカーに入れ、ホモジナイザーで 15 分攪拌し、CNF 濃度が 5%及び 20%の CNF とウレタン樹脂の混合液を得た。

得られた混合液をテフロンバットに広げ、7 cm×15cm のポリカーボネート及びアクリルテストピースの片面を CNF/ウレタン混合液に漬け、取り出すことで基材表面へ CNF とウレタン樹脂の混合液を塗工した。塗工後、50℃の恒温槽で 1 晩乾燥させ、CNF/ウレタン層を形成した。

形成した CNF/ウレタン層の組成と基材樹脂を表 1 に示す。

また、対照として、0.5%CNF 溶液を用いて同時に処理し、CNF を形成したテストピースを用いた。

表 1 CNF 配合量

試料名	CNF 濃度	基材
No 1	5 %	ポリカーボネート
No 2	20%	ポリカーボネート
No 3	5 %	アクリル
No 4	20%	アクリル

### (2) 防曇性試験

目視による防曇性評価は、JISZ1707 の例を参考に、100mL ビーカーに 50℃の温水 100mL を入れ、試験片をかぶせた後、5℃の恒温槽に 1 分間静置し、試験片を取り出し表面の曇り及び水滴の有無を確認した。評価は 3 段階で行い、水滴及び湿りが無い場合を○、水滴がなく湿りがある場合を△、水滴及び湿りがある場合を×とした<sup>4)</sup>。

### (3) 耐久性試験

耐久性試験は、摩擦堅牢度試験機（テスター産業㈱社製 AB-301）を用いて測定した。

堅牢度試験では、テストピースを固定し、CNF/ウレタン層を塗工した面に標準布を 100 回擦り付け、試験後の表面状態を観察し、耐久性の評価とした。

## 3. 耐久性向上の検討

### (1) 多層化による耐久性向上の検討

2 (1) で作成した CNF/ウレタン層塗工済みテストピースを更に 1%CNF 水溶液で塗工し、CNF/ウレタン層の多層化を行った。なお、塗工後、50℃の恒温槽で、同様に加熱処理を行った。

### (2) 防曇性試験

目視による防曇性評価は、2 (2) と同様に行った。

### (3) 耐久性試験

耐久性試験は、2 (3) と同様に行った。

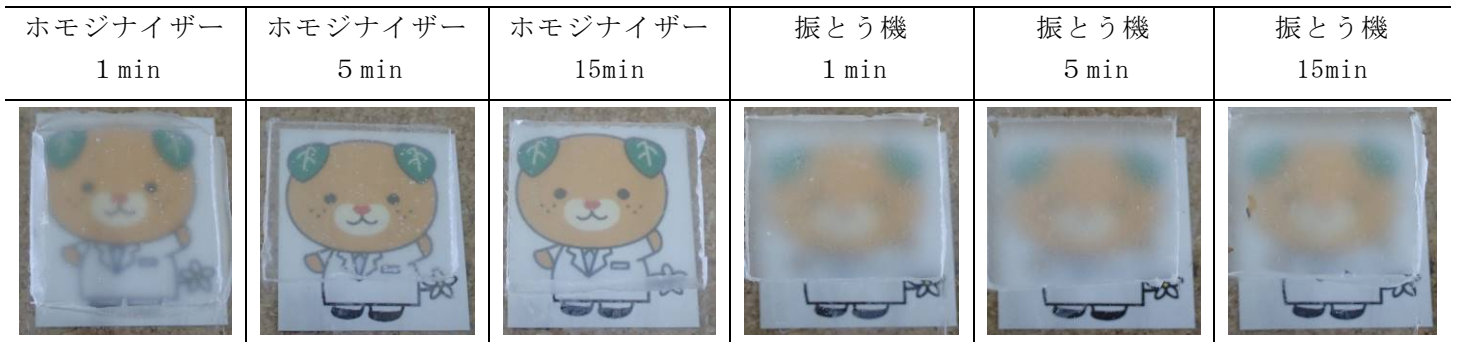
## 結果と考察

### 1. 透明性の改善

#### (1) 攪拌方法の検討

ホモジナイザー及び振とう機を用いて調製した CNF/ウレタン層の外観を表 2 に示す。結果から、いずれの処理においても、ガラス板上に、CNF/ウレタン層を形成することができた。

表2 CNF/ウレタン層の外観



(2)透明性の評価

目視によると、振とう機を用いた攪拌では、透明性が著しく低下した。これに対して、ホモジナイザーによる攪拌を行った試料では、透明性の改善が見られた。

また、図1に示すヘイズ測定の結果から、振とう機での攪拌に比べ、ホモジナイザー処理では、ヘイズ値が低下し、処理時間が長くなるにつれヘイズ値は小さくなることが示された。

これは、CNFの分散性が向上したことが要因と考えられる。

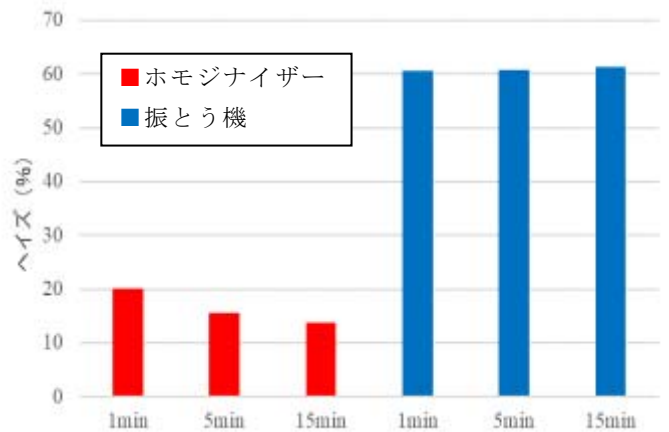


図1 ヘイズ測定結果

2. 樹脂基材への塗工

(1) 樹脂へのCNF/ウレタン層の塗工

ポリカーボネート及びアクリル樹脂テストピースにCNF及びCNF/ウレタン層を形成したサンプル(試験片)を表3に示す。結果から、CNFのみを塗工した場合、CNF層にムラや剥離が生じた。これは、テストピース表面とCNF水溶液の濡れ性が悪いためである。対して、試料No1~No4では、ムラや剥離がなくCNF/ウレタン層を形成することができた。これは、ウレタンが基材のアクリル及びポリカーボネートとCNFの層間で接着剤として働き濡れ性を改善したものと考えられる。

表3 CNF/ウレタン層塗工樹脂表面

	CNFのみ塗工	No 1	No 2	No 3	No 4
写真					

(2)防曇性試験

CNF/ウレタン層を形成したテストピースの防曇性試験の結果を表4に示す。結果から、防曇性の発現は見られなかった。これは、CNFによる防曇効果は、親水性が増大することによる濡れ性向上であり、CNF/ウレタン層では、ウレタン部分の疎水性が勝ったためと推測される。また、長時間の暴露においては、白化現象が見られたことから、CNFの吸水が起こっていると考えられる。

表4 CNF/ウレタン層の防曇性評価

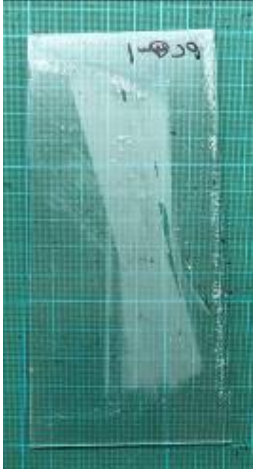


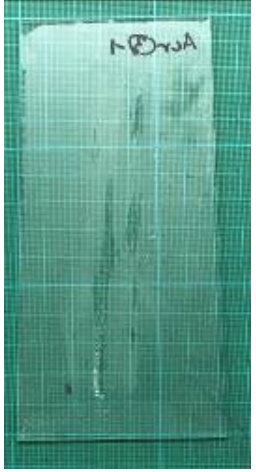
	No 1	No 2	No 3	No 4
防曇性評価	×	×	×	×

※○) 水滴及び湿りなし、△) 水滴なし・湿りあり、×) 水滴及び湿りあり

### (3) 耐久性試験

耐久性試験の結果を表5に示す。耐久性試験の結果、CNF/ウレタン層には、100回研磨後において、表面に研磨方向に沿って白色の筋や剥離が見られた。このことから、CNF/ウレタン層の研磨に対する耐久性は、低いことが示された。

表5 CNF/ウレタン層の耐久性評価

	No 1	No 2	No 3	No 4
写真				

## 3. 耐久性向上の検討

### (1) 多層化による耐久性向上の検討

CNFを多層化した試料の外観は、表2のCNF塗布物のような剥離等は見られず、良好なCNF層を形成できた。(写真1)これは、基材表面に存在するCNF/ウレタン層が、CNF水溶液を弾かなかつたためであると考えられる。これは、事前に塗工されたCNF/ウレタン層とCNF水溶液の濡れ性が良好であったと考えられる。

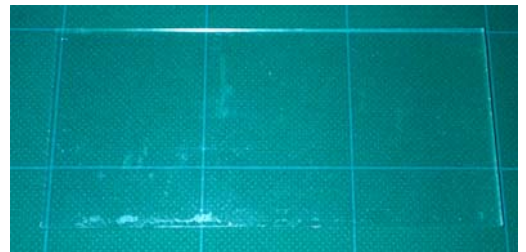


写真1 CNF多層化樹脂の外観

### (2) 防曇性試験

防曇性試験の結果を表6に示す。結果から、CNF/ウレタン層の上にCNF層を重ねることで防曇性を発現することができた。さらに、白化現象が抑制されていた。これは、CNF/ウレタン層の上に形成されたCNF層が先に湿気を吸収しCNF/ウレタン層に水分が到達しなかったためと考えられる。

表6 CNF多層化樹脂の防曇性評価


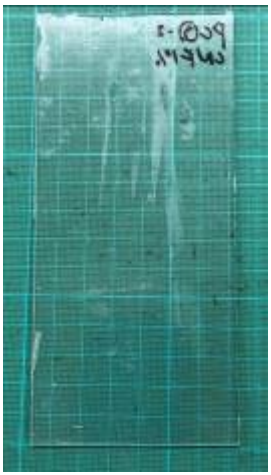


	No 1	No 2	No 3	No 4
防曇性評価	○	○	△	○

※○) 水滴及び湿りなし、△) 水滴なし・湿りあり、×) 水滴及び湿りあり

### (3) 耐久性試験

耐久性試験の結果を表7に示す。多層化していないCNF/ウレタン層では、100回研磨後に、研磨方向に白色の筋がついたのに対し、最外層にCNF層を設け、多層化を行った試料では、100回研磨後も、透明性を維持しており、CNF/ウレタン層の耐久性を向上させることができた。

表 7 CNF 多層化樹脂の耐久性評価

	No 1	No 2	No 3	No 4
写真				

### ま と め

樹脂基材への CNF 積層体の形成方法及び積層体の評価を行った結果、以下のことが分かった。

1. CNF/ウレタン層の透明性を改善するため、ホモジナイザーを用いた CNF の分散性の向上を試みた結果、CNF/ウレタン層のヘイズ値を約 14%まで低下させることができた。
2. アクリル、ポリカーボネート樹脂基材に CNF/ウレタン層を形成後、重ねて CNF 層を形成することで、アクリル、ポリカーボネート表面に剥離のない良好な CNF 積層体を形成することができた。
3. 樹脂基材に形成した CNF 積層体を 50°Cの温水の入ったビーカーに 1 分間かざした結果、曇りが発生せず、防曇効果が確認された。また、耐久試験において標準布による 100 回研磨後も透明性を保っており、CNF 積層体の剥離等は見られなかった。

### 文 献

- 1) ナノセルロースフォーラム編：図解よくわかるナノセルロース，第 1 版（日刊工業新聞社）p.174-175（2015）
- 2) 上本朋美編：機能材料，（シーエムシー出版）p.61-63（2018）
- 3) 續木康広, 渡邊雅也, 門家重治：樹脂等の表面処理技術に関する研究（第 1 報）, 愛媛県産業技術研究所研究報告, 57, p.1-5(2019).
- 4) JIS Z 1707, 食品包装用プラスチックフィルム通則(2019).