

樹脂等の表面処理技術に関する研究（第 1 報）

續木康広 渡邊雅也*1 門家重治

Study on surface treatment of glass and resin (Part1)

TSUZUKI Yasuhiro, WATANABE Masaya 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/ガラス積層体及び CNF/樹脂積層体の開発を行った。本報では、シリル化反応によるガラスと CNF の接着及び樹脂を用いた接着を検討した。その結果、樹脂を用いて、CNF とガラス等の機材を接着することで、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、シリル化

はじめに

近年、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、国内のみならず、海外においても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¹⁾。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²⁾。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。

そこで、本研究では、上記 CNF の特徴を活かして、親水性を持つ CNF 層を樹脂・ガラス上に強固に形成し、防曇性を有する CNF 積層体を開発するため、シリル化反応によるガラスと CNF の接着及び樹脂による接着について検討したので、報告する。

実験方法

1. シリル化による接着の検討

従来のシリル化反応では、高温で長時間の処理が必要であり、CNF の変色の恐れが懸念されたため、今回の検討では、分子内にヒドロシランを持つシリル化剤とトリスペンタフルオロフェニルボロン ($B(C_6F_5)_3$) を用いたシリル化反応 (図 1) による CNF とガラスの接着を検討した。この反応は、室温で進行し、反応時間も短いため³⁾、CNF の透明性を維持できる。

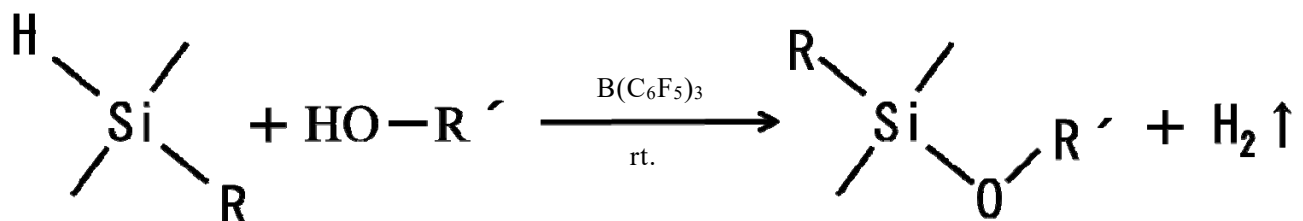


図 1 シリル化反応

*1(現)県民環境部 県民生活局 原子力センター
この研究は、「樹脂等の表面処理技術に関する研究」の予算で実施した。

今回検討したガラスと CNF の接着においては、分子内にヒドロシランを二つ持つシリル化剤 LS-7040（信越化学工業(株)製）(図 2) を用いた架橋反応について検討した。図 3 に反応スキームを示す。

また、CNF には、繊維幅が細く、透明度の高い TEMPO 酸化 CNF（第一工業製薬(株)製 レオクリスタ I-2 SP）を用いた。

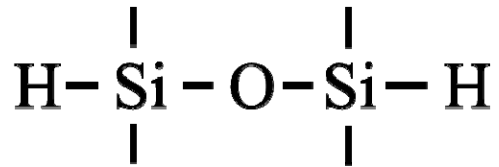
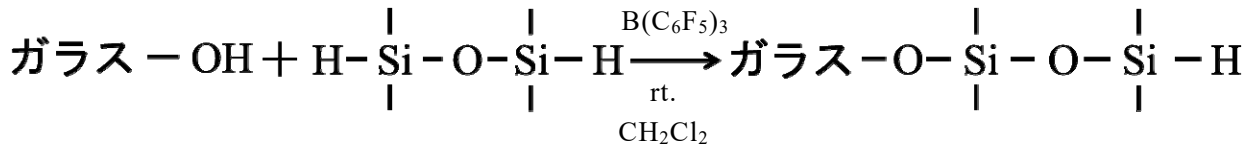


図 2 LS-7040

〈反応 1 段目〉



〈反応 2 段目〉

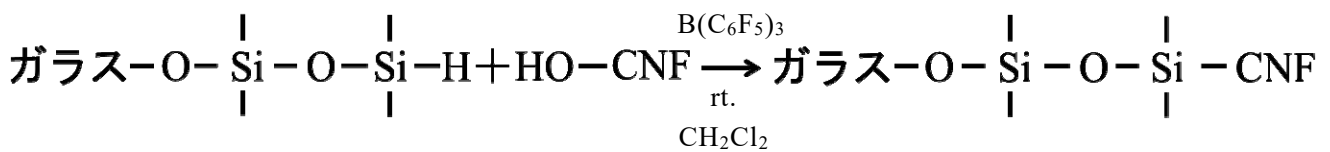


図 3 反応スキーム

(1) ガラス及び CNF のシリル化の検討

テフロンカップに LS-7040 を 2.7g、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 100.9mg、ジクロロメタン(CH_2Cl_2) 100ml を混合した後、4.5cm×7.5cm のガラス板の下部約 3 cm を反応溶液に浸し、5 分静置した。反応終了後、ガラス板を CH_2Cl_2 で洗浄し、風乾した。

同様に、テフロンカップに LS-7040 を 353.3mg、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 13.3mg、 CH_2Cl_2 20ml を混合した後、2.5cm×2.5cm の CNF の乾燥シートを反応溶液に浸し、5 分静置した。反応終了後、 CH_2Cl_2 で洗浄し、風乾することで CNF のシリル化を行った。

(2) ガラスと CNF の接着

(1) でシリル化を行った表面に、シリコンゴムで 2.5cm×2.5cm の囲いを作り $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を塗布し、次いで 0.25% の CNF 水分散液 1 g を枠内に流し込み、40°C で 1 晩乾燥させた。

(3) 表面状態の評価

操作(1)及び(2)で処理を行ったガラス、CNF 及びガラス/CNF 複合体の表面状態の評価を行った。評価は、接触角計（協和界面化学(株)社製 CA-D 型）を用いた接触角測定、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）を行った。

2. 樹脂による接着の検討

(1) ウレタン樹脂による接着

ウレタン樹脂（ヘンケルジャパン(株)製 ヨドゾール RX7）と 0.25% の CNF 水分散液をビーカーに入れ、マグネチックスターラーで 5 分攪拌した後、シリコンゴムで 2.5cm×2.5cm の囲いを作ったガラス板上に固形分量が約 10mg となるように広げ、40°C で一晩乾燥させた。ウレタン樹脂と CNF の配合比は、固形分として CNF の添加量を 0%、5%、10%、15%、20%、50% とした。

(2) 酢酸ビニル樹脂による接着

酢酸ビニル樹脂（コニシ(株)製 ボンド）と 0.25% の CNF 水分散液をビーカーに入れ、マグネチックスターラーで 5 分攪拌した後、シリコンゴムで 2.5cm×2.5cm の囲いを作ったガラス板上に固形分量が約 10mg となるように広げ、40°C で一晩乾燥させた。

酢酸ビニル樹脂と CNF の配合比は、固形分として CNF の添加量を 0%、5%、10%、15%、20%、50% とした。

(3)表面状態の評価

上記(1)及び(2)で処理を行ったガラス板上のウレタン樹脂/CNF 複合層及び酢酸ビニル樹脂/CNF 複合層の表面状態の評価を行った。評価は、目視による防曇性評価、接触角計を用いた接触角測定、紫外可視分光光度計を用いたヘイズ測定により行った。

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℃に加熱した 100mL の水を入れ、試験片をかぶせた後、5℃の恒温槽に1分間静置し、その後、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、水滴及び湿りがない場合を○、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⁴⁾。

結果と考察

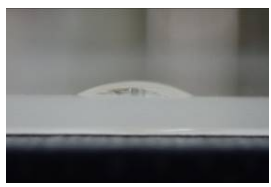
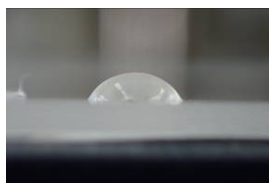


1. シリル化による接着の検討

(1)ガラス及び CNF のシリル化の検討

表1にシリル化前後のガラス面及び CNF シートの表面に水滴を落とした際の様子を示す。写真から、シリル化を行った面は、行わなかった面に比べ水滴が球に近い形となっていることがわかった。この時、水とガラスの接触角が 90° より小さいときに濡れる、90° より大きいときにはじくといわれる⁵⁾。また、接触角が大きいほど撥水性を示す。

表1の測定結果から、シリル化反応後に接触角が大きくなっていることから、シリル化面の撥水性が高くなっていることが示された。

表1 シリル化結果

写真				
基材	ガラス	ガラス	CNF	CNF
シリル化	未処理	処理後	未処理	処理後
接触角	30°	75°	63°	109°

また、表2の結果から、ガラスのヘイズ値は、0.5%でありシリル化反応前後で大きな差は見られずガラスの透明度に変化はなかった。また、CNF シートのヘイズ値は、4.1%であり、シリル化反応後も大きな変化はなかった。

このことから、今回検討したシリル化は、ガラス及び CNF の透明性に影響を与えることなく反応が進行することがわかった。

表2 ヘイズ測定

	ガラス	CNF
未処理	0.5	4.1
処理後	0.5	4.0

(2)ガラスと CNF の接着

シリル化反応を用いガラスと CNF の接着を行った結果を図4に示す。

CNF 層とガラス層の間には、浮きが生じ、手でこすると容易にはがれ取れた。この原因として、1段目の反応によりシリル化されたガラス面の撥水性が想定よりも大きく、水分散液である CNF をはじいたため2段目のシリル化反応が進行しなかったと考えられる。



図4 ガラス/CNF 接着部

2. 樹脂による接着の検討

(1)ウレタン樹脂による接着

図5にガラス板上に成形したウレタン樹脂/CNF 複合層のヘイズ測定の結果を示す。結果から、ウレタン樹脂に CNF を添加することでヘイズ値が増大し、透明性が低下した。







また、表3に示す結果から、ウレタン樹脂/CNF 複合層は、CNF 5%以上の配合において、防曇性を発揮した。

CNF 濃度が5%から15%では、CNF 濃度を増すにつれヘイズは増大したが、15%から50%の間では、逆にヘイズ値は低下した。このことから更に樹脂の配合を減らすことで、透明性の改善が行えると推測される。



図5 ヘイズ測定結果 (ウレタン樹脂/CNF)

表3 接触角及び防曇性評価 (ウレタン樹脂/CNF 複合層)

CNF 濃度	0%	5%	10%	15%	20%	50%
写真						
接触角	83°	76°	80°	83°	92°	101°
防曇性評価	×	○	○	○	○	○

しかしながら、ウレタン樹脂/CNF 複合層は、1分間の暴露において表面に水滴や曇りは見られなかったものの複合層の変色が確認された。(図6)変色は、風乾によって解消されたことから、セルロースが水分を吸着し、膨潤したことが原因であると推測される。

また、樹脂に親水性の CNF を添加することで、接触角が低下し防曇性が付与されるものと想定していたが、実際には、防曇性は見られたものの接触角の低下は見られなかった。これは、防曇性評価では、霧状の小さな水滴のためマイクロ領域で CNF の親水性が発揮され防曇性が見られたと推測される。対して、接触角測定では、水滴が約 1.5mm と大きいいため、CNF の親水性よりも、樹脂の疎水性が寄与し、防曇性が発揮しなかったと推測される。

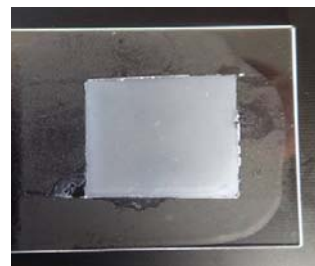
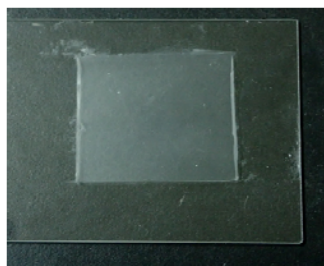


図6 防曇性試験前 (左)、防曇性試験後 (右)

(2)酢酸ビニル樹脂による接着

図7にガラス板上に成形した酢酸ビニル樹脂/CNF 複合層のヘイズ測定の結果を示す。結果から、CNF を添加することでヘイズ値が増大し、透明性が悪化した。

また、表4に示す結果から、酢酸ビニル樹脂/CNF 複合層は、CNF 5%以上の配合において、防曇性を発揮した。また、ウレタン樹脂と同様に、1分間の暴露において複合層の変色も確認されたことから酢酸ビニル樹脂/CNF 複合層の防曇性は、ウレタン樹脂と同様のものと推測される。

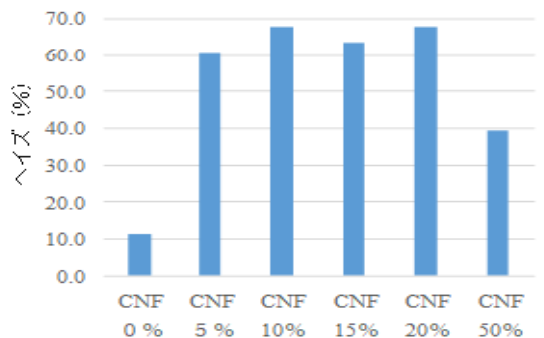








図7 ヘイズ測定結果 (酢酸ビニル樹脂/CNF)

表4 接触角及び防曇性評価（酢酸ビニル樹脂/CNF 複合層）

CNF 濃度	0 %	5 %	10%	15%	20%	50%
写真						
接触角	46°	81°	80°	102°	95°	75°
防曇性 評価	△	○	○	○	○	○

ま と め

シリル化反応によるガラスと CNF の接着及び樹脂を用いた接着を検討した結果、以下のことが分かった。

1. シリル化剤 LS-7040 と $B(C_6F_5)_3$ を用いた反応により、ガラス及び CNF の透明性を損なうことなくシリル化を行うことができた。
2. シリル化処理を行ったガラスと CNF の接着は、ガラス面の撥水性の向上により、ガラス面が CNF を弾き、反応の進行が妨げられることがわかった。
3. ウレタン樹脂及び酢酸ビニル樹脂に CNF を添加することで、防曇性を付与することができたが透明性の低下が見られた。

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）p174-175（2015）
- 2) 上本朋美編：機能材料，（シーエムシー出版）p61-63（2018）
- 3) Moitra, N., Ichii, Shun., Kamei, T., Kanamori, K., Zhut, Y., Takeda, K., Nakanishi, K., Shimada, T. Surface Functionalization of Silica by Si-H Activation of Hydrosilane, *J Am Chem Soc.*, **136**, 11570-11573 (2014)
- 4) JIS Z 1707, 食品包装用プラスチックフィルム通則(2019).
- 5) 辻井薫：超撥水と超親水-その仕組みと応用-, 第3版（米田出版）p.24-34（2009）