

E-1. ケナフ紙をシロキサンコートした新しい素材の試作とその環境安定性

神奈川大学理学部化学科 教授 大石不二夫

大石研究室

藤井茂輝

1. 緒言 天然素材である紙は、無公害・再生可能な素材として広く使用されている。しかし、水に弱く破れやすいなどの欠点をもっているために、その使用用途が限定される。紙を基材とする新しい素材を得るために、株式会社飾一で紙をシロキサンコートする技術を開発中である。本研究では紙の素材として、草から採取できるパルプであるケナフを用い、その基礎研究を行った。ケナフは森林資源の保護という点で注目を浴びている。コーティングの手法はゾル-ゲル法を応用したものである¹⁾²⁾³⁾。この方法を用いると、紙の繊維にシロキサン結合の薄層形成が可能となる。紙の繊維をシロキサンコートすることにより、紙の欠点を克服し、撥水性および透明性を有し、強度にもより優れ、屋外でも使用できる新しい素材を開発することが最終目的である。屋外用の新しい素材として、ステンドグラス等への代替が期待される。本研究ではコート条件の最適化を進め、次いで光・水・熱の環境下における安定性を探ることを目的とする。

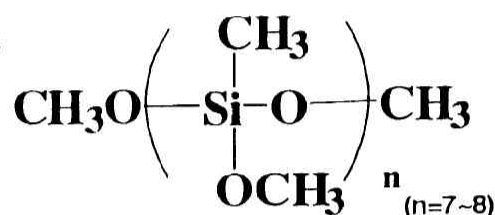


図 1 主原料の構造式

2. 試料 (1)試料：紙の素材として、ケナフパルプを用いた。紙の不純物を除くこと、および繊維の配向をなくすために JIS 規格(JIS P8203, JIS P8221-1, JIS P8220, JIS P8121)に基づいて手漉きの紙を作成した。パルプは離解後、濾水度 400cc(CSF)付近まで叩解した。紙の厚さは 1 平方メートルあたり 80g の重さになるケナフ紙(Kenaf paper)を作成した。コート液の主原料としてメチルトリメトキシシランのオリゴマー(XC-96 BO446:GE 東芝シリコーン株式会社：図 1)、コート液の反応促進剤としてジブチルスズジアセート(ネオスタン U-200:日東化成株式会社)を選んだ(図 2)。主原料に反応促進剤を加えながらよく攪拌し、得られた溶液をコート液とする。図 3 に示すようにゾル-ゲル法を応用した過程により作成する。紙の内部までコート液を浸透させるために、作成したケナフ紙をディップ法によりコートする。ディップ法によりコートした紙の表面の余分なコート液をよく除き、乾燥機で加温乾燥させた紙をコート紙(Coat paper)とする。

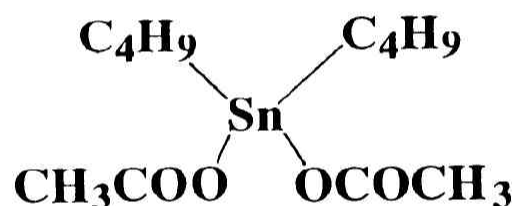


図 2 反応促進剤の構造式

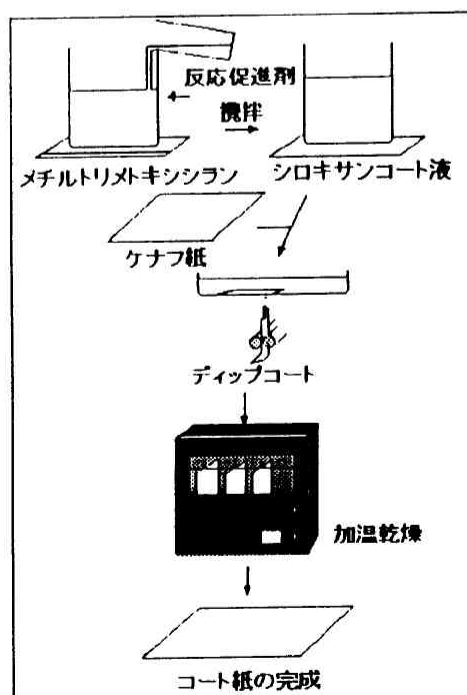


図 3 コート紙の作成方法

(2)コート条件の最適化：主剤と反応促進剤との混合比、加温乾燥条件、周囲の温度、湿度を変え、撥水性と透明性を得る最適な条件を求めた。撥水性は接触角を測定し、透明性はハンター白色度計を用いて紙の不透明度を求めた。(3)促進劣化条件：A.促進光劣化実験：メタルハライドランプ光源の光照射装置(ダイブラ

DAIPLA METAL WEATHER)、水噴霧なし、63°C±1°Cで 96 時間まで照射した。B.促進耐候性実験：メタルハイドランプ光源の照射装置(ダイプラ DAIPLA METAL WEATHER)水噴霧有り、63±1°Cで 96 時間まで照射した C.促進熱劣化実験 空気循環式恒温装置のギャーオープン、120°C±1°Cで 20 日間まで行った。(4)劣化解析：化学構造の変化を調べるために FT-IR 拡散反射法(Jasco FT/IR-420, Diffuse Reflectance Attachment DR-81)、固体高分解能 NMR CP/MAS(¹³C NMR) 法 (JEOL JNM-ECP300W)、コート紙の表面の結合状態を XPS (PHI,Quantum-2000) により測定した。(5)評価方法：劣化前後の試料表面の変化を走査型電子顕微鏡および色差測定で調べ、透明性を不透明度測定、撥水性を接触角測定で調べ、劣化前後の試料の重量を測定し、試料の力学的変化を引張試験により調べた。

3. 結果と考察 Part.1 コート条件の最適化 主剤と反応促進剤との混合比、加温乾燥条件、温度、湿度を変え、透明性と撥水性等の最適な条件を求め、以下の結果が得られた。原料とスズ系の反応促進剤の比率が 13 : 1(モル比)、温度、湿度は室温、20%以下、加温乾燥条件は 120°Cで 15 分間が最適な条件であるとわかった。なお、コート紙に空気中の水分が影響を与えるため、作業は素早く行う。最適な条件でコートすると、撥水性が 0° から 104° に、不透明度が 86.4 から 57.2 に、引張強度が約 2 倍となった。ここで、コート前後の紙の表面状態を調べるために 100 倍

表 1 コーティングによる物性の向上

	ケナフ紙	コート紙
接触角(°)	0	104
不透明度	86.4	57.2
引張強さ (kN/m)	2.1	4.7

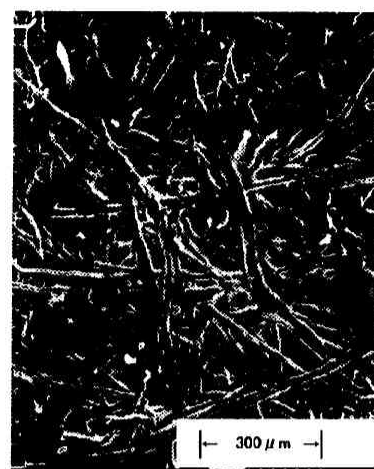


図 4 ケナフ紙の SEM 画像 図 5 コート紙の SEM 画像

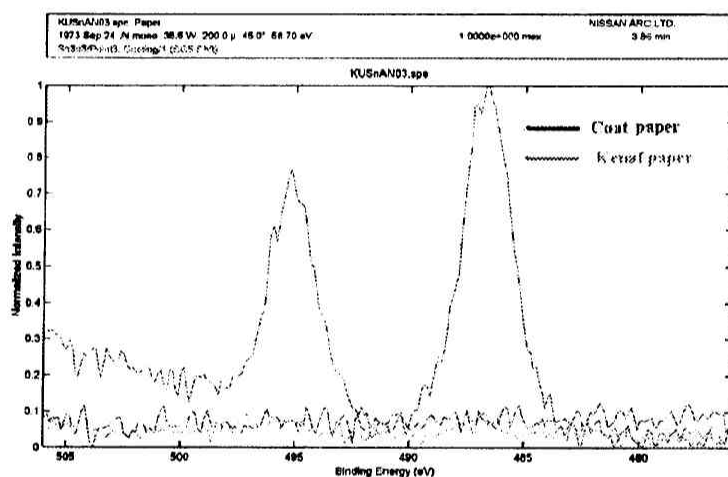


図 6 コート前後の紙の XPS によるスズ(Sn3d)の状態変化

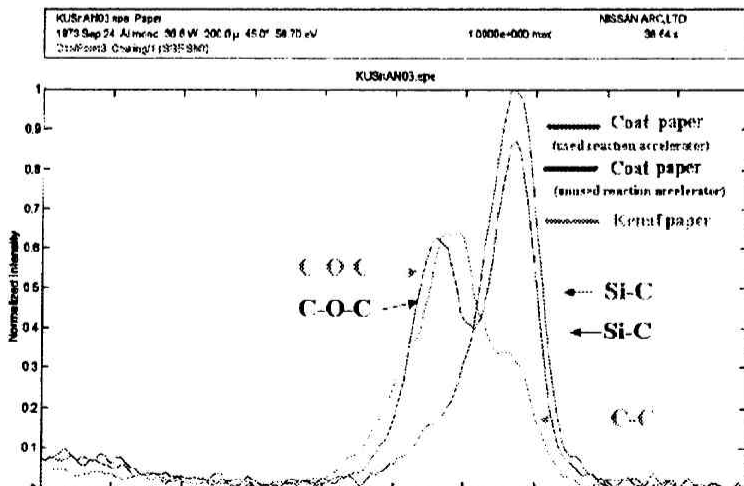


図 7 コート前後の紙の XPS による炭素(C1s)の状態変化

に拡大した SEM 画像を示す。XPS 測定によりコート紙の表面の化学結合状態を調べた結果(図 6)、コート紙の表面に反応促進剤に由来する Sn が検出された。さらに、反応促進剤を用いずにコートし XPS 解析した結果(図 7)、紙に由来する C-O 結合(エーテル結合または水酸基 約 287eV)が存在していた。一方、反応促進剤を用いたコート紙では、C-O 結合が見られなかった。粉

砕した試料の固体高分解能 NMR より反応促進剤に由来する 13.8ppm 付近のブチル基の末端メチルと 26ppm のアセート基のメチルが検出された。この結果、反応促進剤が表面に残存していると推定される。

Part.2 環境安定性の評価 過酷な促進劣化実験により、以下のことが明らかになった。

①耐光性評価：屋外暴露約 2 年分の紫外線エネルギーをメタルハライドランプを用いて光照射した結果、SEM による外観変化、紙の酸化劣化にともなうカルボニル基の吸光度比の増加(図 9)、コート紙特有の物性である撥水性、透明性、強度の変化は見られなかった。

②耐候性評価：屋外暴露約 2 年分の紫外線エネルギー照射と水スプレーにより複合劣化させた結果、SEM 画像からコート層の一部にき裂および剥離が確認され、重量が約 10%減少した。しかし、FT-IR 測定および固体高分解能 NMR 測定により、コート紙の化学構造の変化は見られず、紙の酸化劣化にともなうカルボニル基の吸光度比の増加は見られなかった(図 10)。また撥水性、透明性、強度の変化は見られなかった。このことから、劣化はコート紙の表面に留まっていた。なお、剥離および重量低下の原因は水スプレーによる試料の急冷により、剥離が生じ、水スプレーによりその一部が脱落して消失したためと推定される。

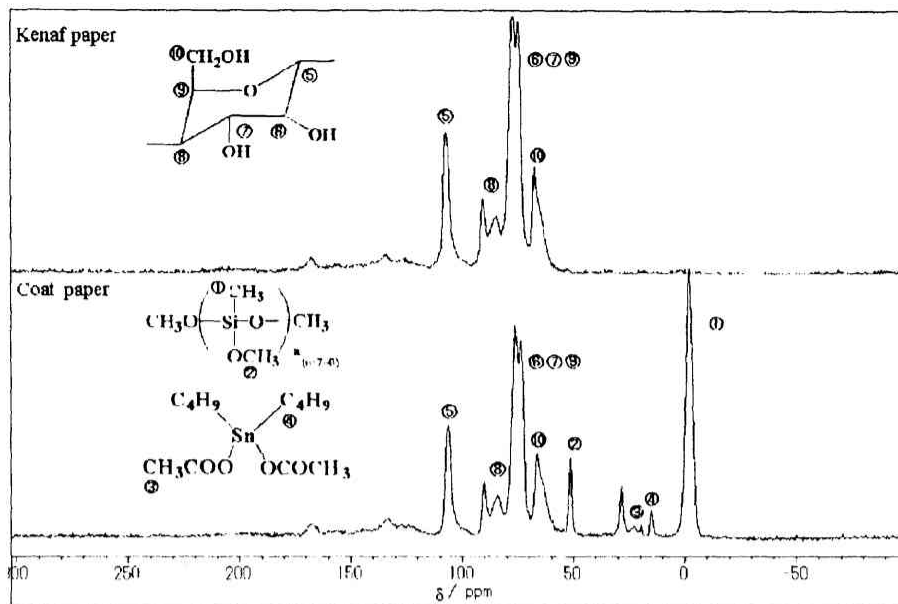


図 8 コート前後の ^{13}C -NMR スペクトルの変化

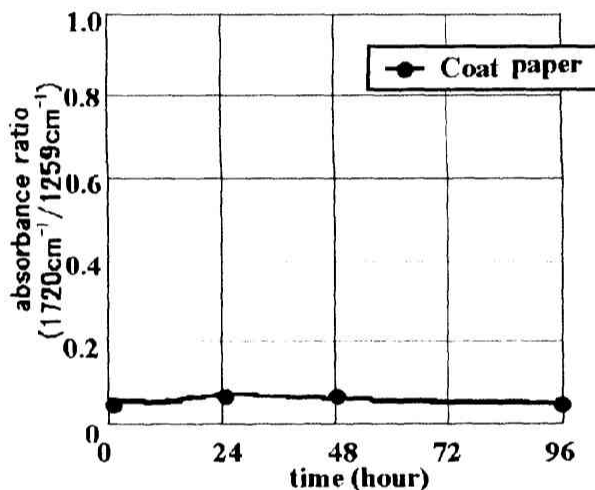


図 9 光照射によるコート紙の吸光度比の変化

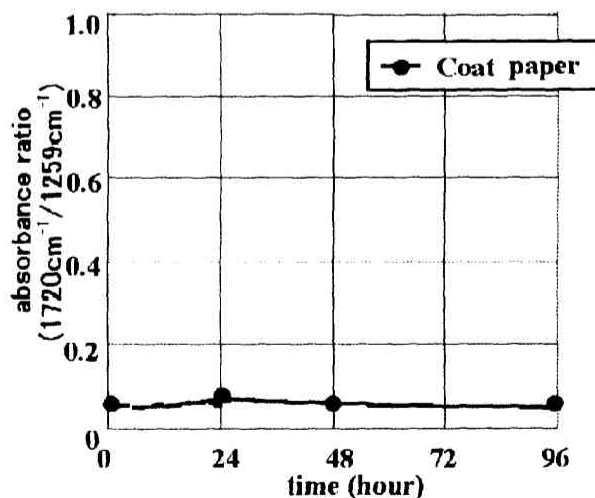


図 10 耐候性実験による吸光度比の変化

③耐熱劣化性評価：120℃という高温で熱劣化を促進した結果、コート紙の表面に黄変が生じた。SEM による表面観察よりき裂や傷が見られ、基材のケナフ紙もわずかな変化が生じていた。しかし、透明性の低下はわずかであり、撥水性は低下していなかった。FT-IR による構造解析の結果、劣化時間の増加にともない、コートの有無に関わらず、紙の酸化劣化にともなうカルボニル基の吸光度比はわずかな増加に留まった(図 11)。一方、コート層の成分では固体 NMR より 20ppm 付近に検出される反応促進剤のブチル基に由来するピークが変化し、これがコート紙の黄変につながったと推定される。

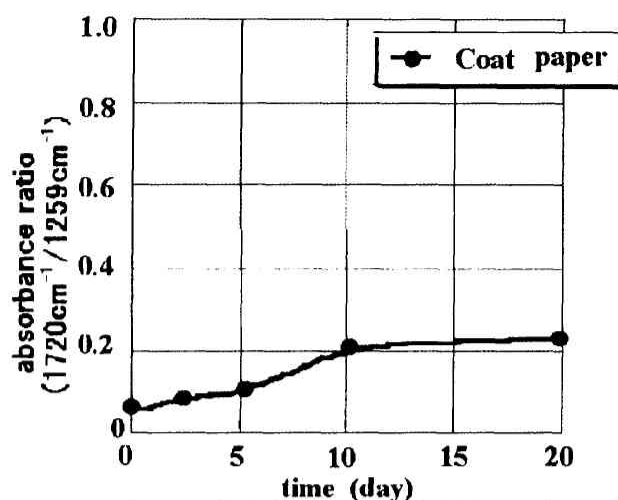


図 11 熱劣化による吸光度比の変化

4. 結論 本研究により以下の結論が得られた。

Part.1 コート条件の最適化 コート紙の実用化のためのコート条件の最適化がはかれた。ケナフ紙に撥水性、透明性が付与でき、強度の向上が得られた。最適な条件でコートすると撥水性が 0° から 104°、透明性が上昇し、引張強度が約 2 倍になった。

Part.2 環境安定性の評価 過酷な促進劣化実験により以下の傾向が得られた。

①耐光性評価：屋外暴露約 2 年分の紫外線エネルギーを照射し、化学構造、物性の変化等を調べた。その結果、コート紙の光による劣化はほとんど見られず、耐光性に優れていることがわかった。

②耐候性評価：屋外暴露約 2 年分の紫外線エネルギー照射と水スプレーにより複合劣化させた結果、コート層の一部にき裂および剥離が生じ重量が減少したが、構造解析の結果、劣化の進行が基材のケナフ紙までに至っていないことが明らかになった。コート紙の撥水性、透明性、強度はいずれも低下しておらず、劣化はコート層に限られると判断される。

③耐熱劣化性評価：120℃という高温で熱劣化を促進した結果、初期では黄変に留まり、長期ではコート紙の表面の黄変に加えて、一部にき裂も見られたが、透明性の低下はわずかであり、撥水性は低下していなかった。構造解析の結果、基材のケナフ紙ではカルボニル基の生成はわずかであったが、コート層では反応促進剤の変化により黄変が見られた。したがって、常温の使用においては長期間耐用できるが、高温での使用には検討を要する。

以上、コート紙をつくる最適な条件とその環境安定性が明らかになり、コート紙の新しい素材としての可能性が見いだせた。

参考文献

- 1) 作花済夫/ゾル-ゲル法の科学、アグネ承風社(1987)
- 2) 作花済夫/ゾル-ゲル法の応用、アグネ承風社(1997)
- 3) C.J.Brinker and G.W.Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego (1990)

学会発表

藤井茂輝 大石不二夫ほか：第 9 回プラスチック成形加工学会秋季大会(2001.9:口頭発表)

藤井茂輝 大石不二夫ほか：マテリアルライフ学会第 7 回冬季研究発表会(2002.1:口頭発表)