

シロキサンコートしたケナフ紙の  
結合状態の環境安定性

平成13年3月

分担研究代表者 大石不二夫

神奈川大学理学総合理学研究所

研究協力者

藤井茂輝 神奈川大学理学部理学研究科

## 1. 概要

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、その使用範囲が限定される。その欠点を克服するために、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。

紙の繊維をシロキサンコートすることにより、紙に耐久性（撥水性、耐汚染性、難燃性等）および透明性をもたせ、上記の欠点を克服するねらいである。コートの手法はゾルゲル法を応用したものであり、この方法を用いると、紙の繊維にシラン系の薄膜をコートすることが可能である。しかし、紙とコート剤との結合状態、および屋外等(光・熱・水)の環境下におけるコート紙の安定性は不明である。本研究では、紙とコート剤との結合状態を解析し、次いで光・熱・水の環境下における安定性の評価を目的とする。

## 2. 試料

パルプの素材として、ケナフパルプ、針葉樹パルプを用いた。ケナフパルプはタイ産パルプの全茎漂白パルプを中心として、他、国産パルプの靱皮漂白・全茎無漂白の3種を用いた。紙は JIS 規格(JIS P8221-1, JIS P8220, JIS P8121)に基づいて、パルプを離解後、叩解し濾水度 400 付近の手漉きの紙を作成した。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状の溶液を用い、主原料に触媒としてジブチルスズジアセテート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。そのコート液を紙に塗布し、液体成分を乾燥させるために 120℃・15 分で乾燥した紙をコート紙とする。まず、紙とコート液との結合状態を解析し比較するために、表面のみに塗布する

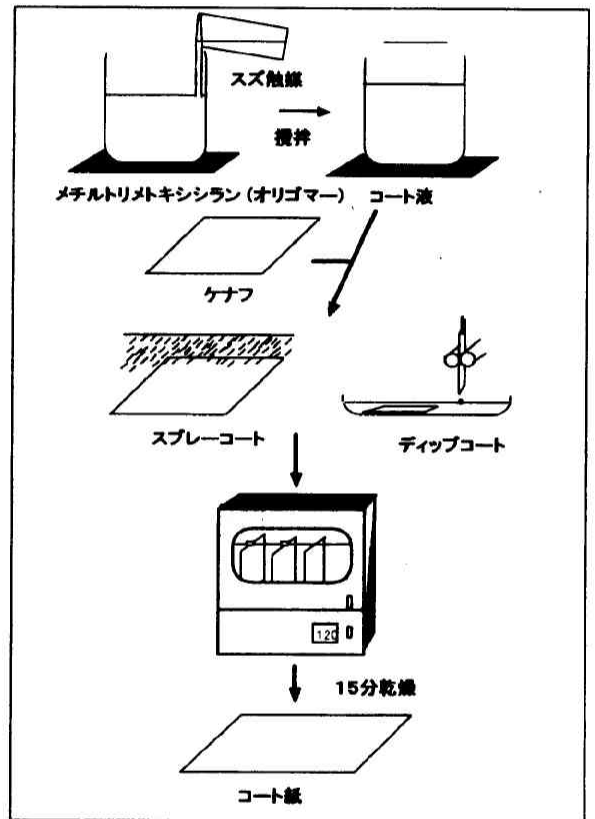


図1 コート紙の作成方法

スプレーコートと内部までコート液を含浸させるディップコートの2つの手法で作成した。(図1)

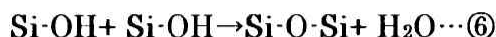
## 3. 予想反応

この反応はゾルゲル法を応用したものである。紙とコート液との予想反応は、下記①～③のように示される。



予想される主反応は、主原料であるメチルトリメトキシシランの・OCH<sub>3</sub>基と紙のセルロース中に保有している・OH基との反応が直接反応する式①、Si-OCH<sub>3</sub>基と水分(空気中の水分、紙に吸着している水分

等)が反応し(式②)、Si-OH 基に化学変化した後、セルロース中の-OH 基との反応による式③と 2 通りの反応が予想される。副反応は、コート液同士が反応する反応式⑤・⑥のように予想される。



#### 4. 現在までの研究の流れ

当初、針葉樹パルプを材料として作成した紙をシロキサコートして用いていたが、現在、ケナフパルプから作成した紙を用いている。

また 2 液型・IPA(イソプロピルアルコール)配合のコート液を用いていたが、紙とコート液との結合状態を明瞭に判断するために、コート液中の成分をよりシンプルにした 1 液型・IPA 未配合のコート液で研究を進めている。

#### 5. 実験

コート前後の紙の構造解析を FT-IR・NMR( $^{13}\text{C}$ -NMR・ $^1\text{H}$ -NMR・ $^{29}\text{Si}$ -NMR)・固体高分解能 NMR 測定により行う。

#### 6. 結果

反応系中に水分が含まれないとコート液はゲル化しないことが分かった。このことから、セルロースの-OH 基、紙に吸着された水分、空気中の水分と、コート液の-OCH<sub>3</sub> 基が反応に関わることが予想される。タイ産ケナフ全茎漂白パルプの IR スペクトルからセルロースの-COC 基( $890\text{cm}^{-1}$ )を基準として、-OH 基( $3400\text{cm}^{-1}$ )の吸収強度比の変化を調べた結果(図 2)、スプレーコートはコート前に比べ-OH 基の減少が確認された。

一方、セルロースに結合・付着したコート液成分の Si-CH<sub>3</sub>( $1430\text{cm}^{-1}$ )を基準とし、Si-OCH<sub>3</sub> 基( $2840\text{cm}^{-1}$ )の吸収強度比の変化を求めた結果(図 3)、スプレーコートでは-OH 基との反応により消耗し、ディップコートではコート液が過剰なために未反応のまま残存していた。なお、固体高分解能 NMR から、-OCH<sub>3</sub> 基の変化が確認できた。

#### 7. 今後の計画

光・熱・水の環境下における安定性の評価の手法として、メタルハライドウェザーメーターを用いてコート紙を促進劣化させ、劣化前後におけるコート紙の表面・界面の変化を FT-IR・NMR( $^{13}\text{C}$ -NMR・ $^1\text{H}$ -NMR・ $^{29}\text{Si}$ -NMR)・固体高分解能 NMR 測定による構造解析と SEM による微視的な形態観察の結果から解明する予定である。

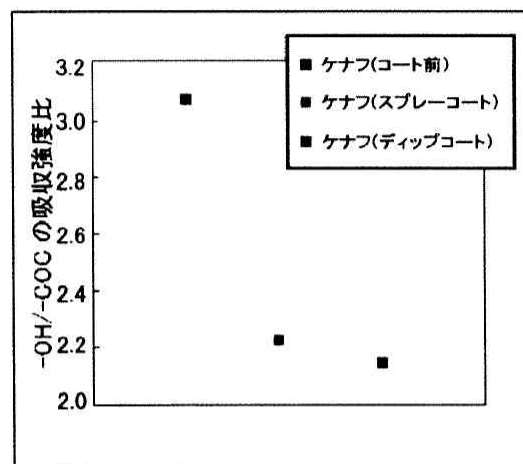


図 2 セルロースのコート前後における吸収強度比 (-OH/-COC)の変化/タイ産ケナフ全茎漂白

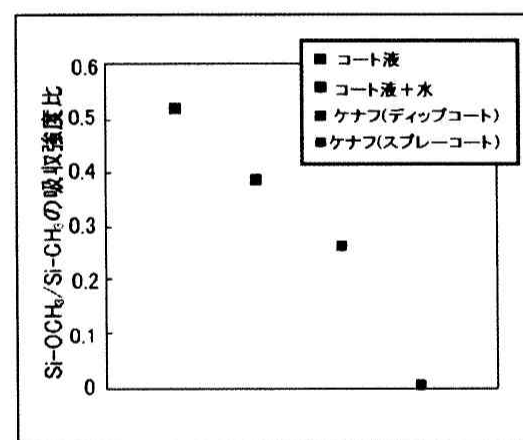


図 3 セルロースのコート前後における吸収強度比 (Si-OCH<sub>3</sub>/Si-CH<sub>3</sub>)の変化/タイ産ケナフ全茎漂白

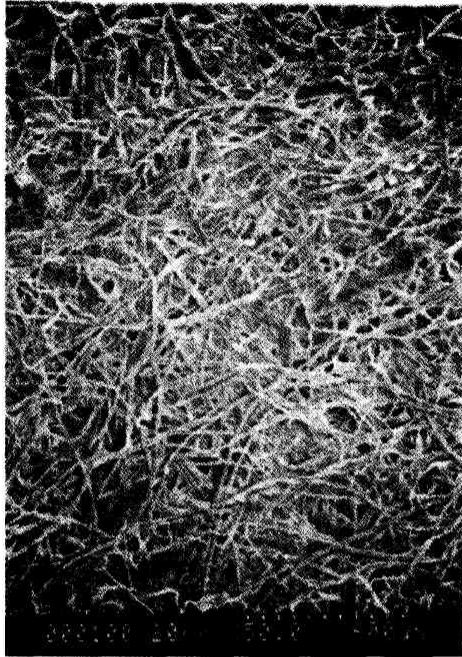


図1 タイ産ケナフ紙のSEM(50倍)

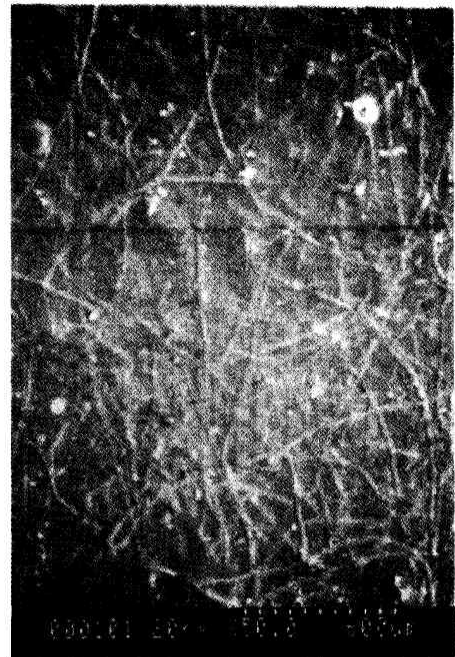


図2 コートしたタイ産ケナフ紙のSEM(50倍)

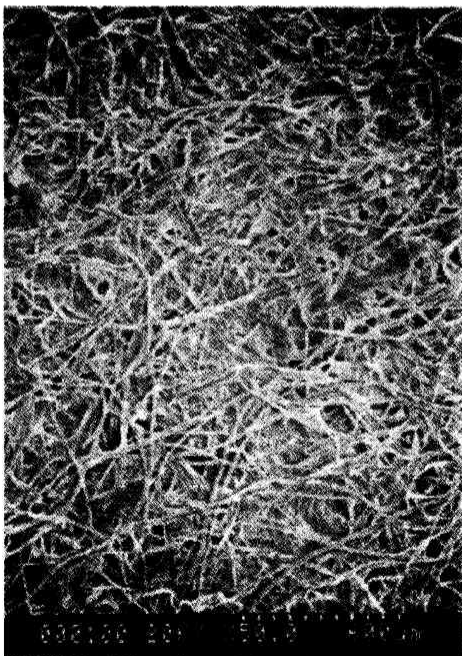


図3 タイ産ケナフ紙のSEM(100倍)

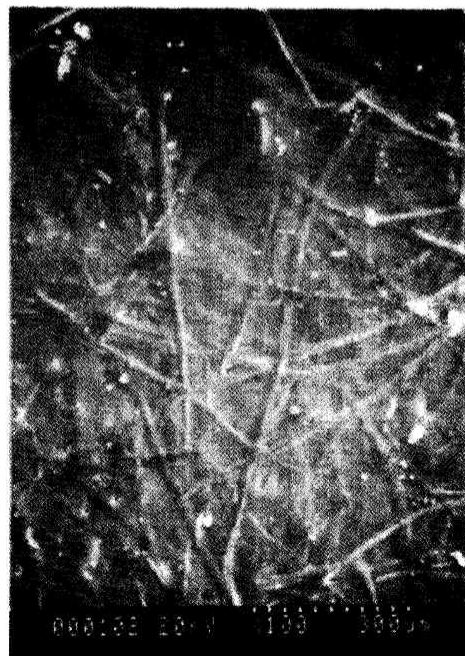


図4 コートしたタイ産ケナフ紙のSEM(100倍)