

セルロースナノファイバーを用いたマルチマテリアル化 (第1報)

浅倉秀一*

Multi-materialization using cellulose nanofiber (I)

ASAKURA Shuichi*

ポリプロピレン (PP) シート表面にアルミナを低温プロセスで成膜して、プラスチックとセラミックスのマルチマテリアル化を行った。PP 表面は表面自由エネルギーが低く、高い疎水性を示すため、水系のアルミナスラリーとは親和性が低く、コーティングすることは困難であった。しかしながら、PP シート表面に真空紫外 (VUV) 光を照射して親水化し、さらにセルロースナノファイバー (CNF) の水分散液をアルミナに加えた混合スラリーをコーティングした結果、CNF が形成するネットワークによってアルミナが捕捉され、CNF の親水基が PP シート表面の親水基と吸着することで、成膜が可能となった。また、アルミナ/CNF 混合スラリーをコーティングした後に、膜表面に再び VUV 光を照射すると密着性が大幅に向上し、PP を折り曲げても膜にクラックが起きない柔軟性も示した。摩擦試験を行った後に、摩擦痕を電子顕微鏡で観察したところ、コーティング後に VUV 光を照射していない膜は、剥離が起きており、所々PP が表面に現れている箇所があった。一方、VUV 光を膜に照射したものは、摩擦痕が明確に観察されたが、摩擦痕の底面には PP ではなくアルミナ/CNF 複合膜が存在していた。以上より、PP シートへの VUV 光照射は複合膜と PP 界面との密着性に寄与しており、成膜後の VUV 光照射は、さらに密着性が付与される他に膜の粘り強さが減り、硬くなっていると考えられる。

1. はじめに

マルチマテリアル化は、プラスチックとセラミックス、またはプラスチックと金属のような異なる材料を接合または複合化することで、材料物性の改善や、高強度化、軽量化などの実現を目指すものである。以前、プラスチックシートのポリイミドと銅箔の密着性向上に関する報告を行った¹⁾。その中では、銅箔表面に微細凹凸を作製することと、ポリイミドと親和性のある官能基を末端に持つシランカップリング剤で銅箔表面を化学修飾することで、物理的アンカーおよび化学的吸着によって、銅箔とポリイミドシートの高密着性を実現した。一方、ポリプロピレン(PP)は、容器包装から工業製品等様々な分野で使われているが、表面自由エネルギーが低く、表面の水滴接触角の値が大きい²⁾ため、コーティングや接着が困難な材料である。さらに、PP の融点は 100 ~ 200°C であるため、100°C以下の低温プロセスでの成膜技術と、強度、密着性、摩擦性等の膜特性を付与できなければ、マルチマテリアル化とは言えない。

これまで、セルロースナノファイバー(CNF)とセラミックスとの複合化について、報告してきた^{2,3)}。CNF は鋼鉄の 5 分の 1 の軽さで、5 倍以上の強度を持つ材料であるが、他の無機フィラーや炭素繊維等とは異なり、水に分散した状態で安定な材料である。従って、一般的に疎水性である石油からできたプラスチックと混ぜることは困難であるが、水スラリーを原料とするセラミックスとは容易に混ぜることができ、複合体や複合シートの形

成が可能であった。CNF は 200°Cを超えると熱分解されるため、100°C以下の低温で作製したところ、CNF が形成する 3 次元ネットワークによって焼結をしなくとも強度と靱性を持つセラミックスが作製できた。

金属へは、熱やプラズマによる CVD (化学気相蒸着) 法や、スパッタリングやイオンプレーティング等の PVD (物理気相蒸着) 法などの高温プロセスで、工具や部品等へ耐摩擦性のあるセラミックスが成膜されている。一方、PP では 100°C以下の低温プロセスで成膜しなければならず、そこではシートのような基板上でもクラックや剥離が起きず、折り曲げにも追従する柔軟性のある膜である必要がある。

本研究では、セラミックスとして、電子デバイスやバイオセラミックス用途など幅広い分野で使われているアルミナを用い、CNF とアルミナの混合スラリーを原料として、簡便な浸漬法と 100°C以下の乾燥プロセスによって成膜を行った。PP シート上に形成されたアルミナ/CNF 複合膜の緻密性や PP との密着性、耐摩擦性を評価した。

2. 実験

2.1 コーティング方法

CNF 水分散液は、CNF の固形分が約 1 wt%のもの (中越パルプ工業製、針葉樹林由来の超高解繊タイプ) を用いた。アルミナは (アドマテックス製アドマフィン) の平均粒径 600 nm のものを用いた。秤量したアルミナに対して、5 wt%の固形分になるように CNF 溶液を少しずつアルミナが入った容器に加えていき、薬さじ

* 次世代技術部

で攪拌しながらスラリーを調製した。PP シートは、約 15 mm×40 mm にカットしたのち、表面をエタノールでワイプした。続いて、真空紫外光露光装置（エヌ工房製、図 1）を用いて真空紫外（VUV、波長 $\lambda=172$ nm）光を 10^3 Pa 下で 30 分照射して PP 表面を親水化した。調製したスラリー溶液に親水化した PP シートを液面に垂直に 5 秒間浸漬させ、そのまま垂直に引き上げた。その後、40°Cの乾燥機中で図 2 のように乾燥させた。

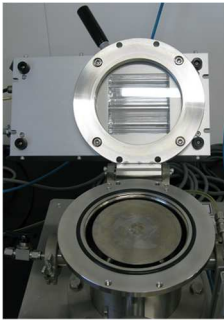


図 1 真空紫外光露光装置



図 2 コーティングした PP シートの乾燥方

2. 2 評価方法

親水化前後の PP シート表面の水滴接触角は、接触角計（協和界面科学製）を用いて、4 μ l の蒸留水を滴下させて測定した。成膜した PP シート上のアルミナ/CNF 複合膜は、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子製 JSM-IT100）を用いて、Pt/Pd をコーティングした後に観察した。複合膜の PP シートに対する密着性は、JIS K5600 のクロスカット法に準拠し、ガイド付きのスペーサーで格子パターンの各方向に 1 mm 間隔で切り込みを入れ、接着力が 10.7 N/25mm のテープを指でこすって接着させたのち、約 60° の角度で引きはがした。密着試験後の複合膜の状態は光学顕微鏡で写真撮影した。さらに耐摩耗性の評価は、まず複合膜を成膜した PP シートを、表面摩擦試験機（新東科学製トライボギア TYPE38 型）の走査台に両面テープで固定した。摩耗させる治具には 10 Φ の SUS304 ボールを用いて垂直荷重を 100 g、走査速度 100 mm/min、走査距離 15 mm とし、3600 秒間（215 往復）させて、摩擦抵抗力の変化を観察した。摩擦試験後の摩耗痕の様子は、SEM で観察した。

3. 結果及び考察

3. 1 アルミナ/CNF 複合膜の作製

PP シートの、親水化処理前後の水滴接触角を測定した結果を図 3 に示す。図 3(a)のように処理前の PP シートは疎水性であり、接触角は 104° を示した。続いて、VUV 光を 10^3 Pa 下で 30 分照射した結果、図 3(b)のように接触角は 60° まで低下した。これは、VUV 光の光子エネルギーが 697 kJ/mol に対して、PP や表面のコンタ

ミを構成する C-C（324 kJ/mol）や C-H（410 kJ/mol）などの結合エネルギーが小さいため、結合が弱められ、VUV 光によって発生した活性酸素と分子内の C や H が結合して H₂O や CO₂ の形で排出される。その結果、PP シート表面には、OH や COOH 等の親水基が形成されたために、接触角が低下したと考えられる⁴⁾。

次に、親水化した PP シートに、アルミナと CNF の混合スラリーをコーティングした。その結果、VUV 光が照射されない PP シートの裏面には図 4(a)のようにスラリーが弾いてコーティングされなかった。一方、CNF を含んでいないアルミナのみをスラリーを VUV 光照射

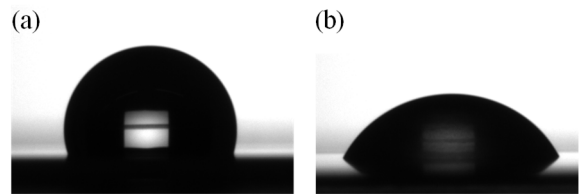


図 3 PP シート表面への VUV 光照射前後の水滴接触角 (a : 照射前、b : 照射後)

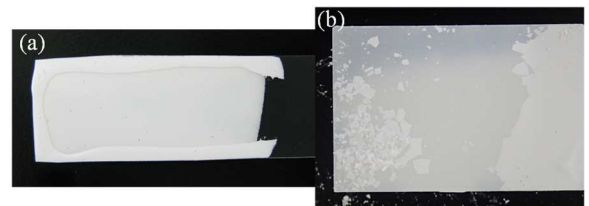


図 4 親水化無し(a)および CNF 無し(b)の場合の膜の観察結果

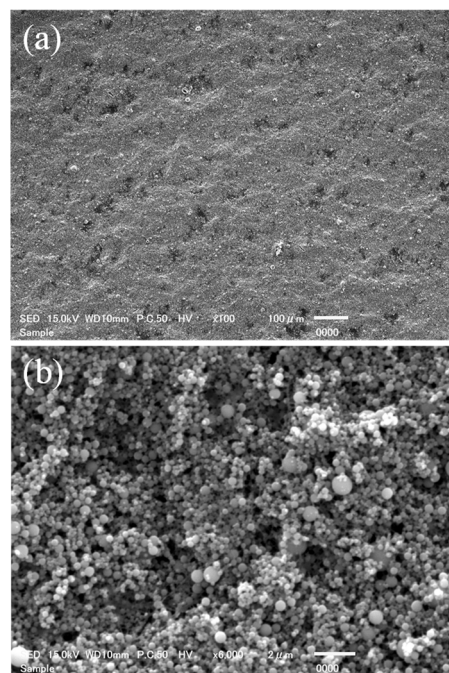


図 5 PP シートにコーティングした複合膜の SEM 画像 ; (a)100 倍、(b)6000 倍

後にコーティングして乾燥した結果、図 4(b)のように膜が剥がれ落ちた。以上のことより、PP 表面を親水化処理していない疎水性のままでは、アルミナと CNF の両方とも親和性がないため化学的吸着が起きていないことが言える。また、アルミナのみをスラリーを 40℃で乾燥しただけでは、アルミナ同士の結合もなく、PP の親水基とアルミナ粒子単独の接着となるため、接着力が弱く、簡単に剥がれ落ちたと思われる。一方スラリー中に CNF がある場合の複合膜は、乾燥後も剥がれない膜が形成された。この表面を SEM で観察した結果を図 5 に示す。これより複合膜にアルミナの凝集体もほとんどなく、均一で緻密な膜が形成されており、下地の PP が表面に現れている箇所はなかった。また、図 5(b)の拡大像より、アルミナが均一に分散し、その表面に CNF が絡みつくように網目構造のネットワークを形成しているのが確認できた。

3. 2 複合膜の密着性の評価

次に PP シート上の複合膜の密着性を評価した。アルミナ/CNF 複合膜をコーティングし乾燥したサンプルの、カッターによる切り込み後とテープによる引き剥がし試験後の写真を図 6 に示す。図 6(b)のように膜の 50%以上が剥がれており、密着性は良くなかった。そこで、本研究では、PP シートにスラリーをコーティングした後で、再び VUV 光を照射することで密着性を向上できるかど

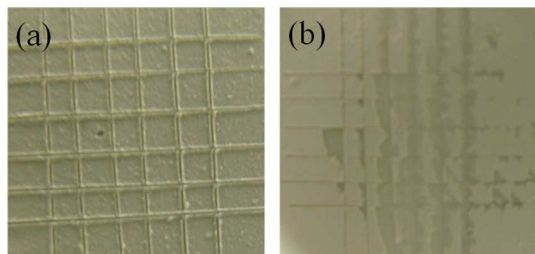


図 6 切り込み後(a)と、引き剥がし後(b)の写真

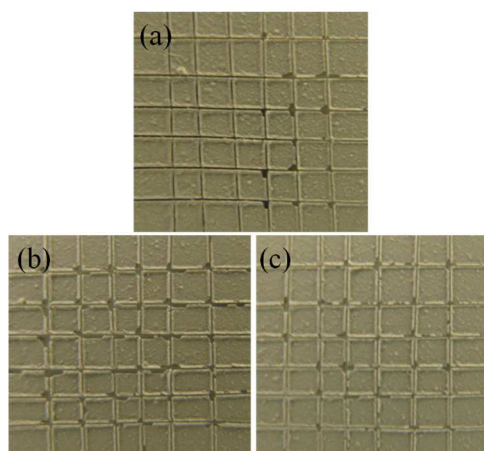


図 7 コーティング後、30 分後(a)、90 分後(b)、4 時間後(c)に大気圧下で VUV 光を照射した後に密着性試験を行った結果の写真

うか試した。コーティング後、40℃の乾燥機に 30 分間入れ、膜の半分以上がまだ濡れて乾燥していない状態で、VUV 光を照射した。VUV 光は空気中の酸素に吸収されるため、前述したように表面を親水化するためには、 10^3 Pa 程度の真空下で照射した方が、光と活性酸素の両方の効果で効率よく改質できる。しかしながら、真空引きをすると膜中に残存している水分が気化し、非常に荒れた表面になったため、大気圧雰囲気下で、VUV ランプとサンプルの距離を 5 mm 以下に近づけて照射した。またこの他、コーティング後 90 分乾燥し、濡れた部分がない状態になったものを同様に大気圧雰囲気以下で VUV 光を 30 分照射した。さらに比較として、コーティング後、40℃で 4 時間乾燥させたものにも同様に VUV 光を照射した。それぞれのサンプルについて密着性試験を行った結果を図 7(a) ~ (c)に示す。この結果、コーティング後に VUV 光を照射することで密着性が向上していた。特に図 7(a)のように、まだ表面が乾いていない状態で VUV 光を照射し、照射後もまだ濡れていたために、再び 40℃で乾燥させた後に密着性試験を行ったサンプルが、格子状の交差点が 15 か所程度剥がれているのみで、最も剥がれが少なかった。次に、図 6(b)と図 7(a)の膜が剥がれている箇所を SEM で観察した結果をそれぞれ図 8 および図 9 に示す。興味深いことに、どちらのサンプルも剥がれた箇所の底面には複合膜が大部分残っていた。このことは、PP 界面と複合膜の間で剥離が起きているのではなく、複合膜間で剥がれているものがほとんどであることを示している。従って、PP 界面と複合膜との密着性には、事前の PP シートへの VUV 光による親水化が効いていることは明らかだが、コーティング後の VUV 光照射は、膜自体が凝集破壊しにくくなるこ

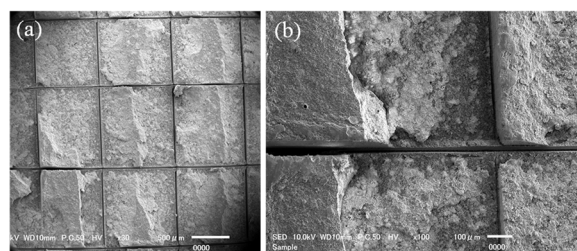


図 8 図 6(b)のサンプルの SEM 写真および剥離箇所の拡大像

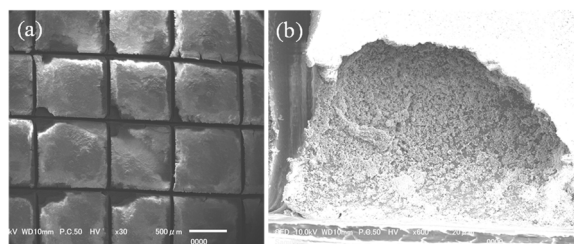


図 9 図 7(a)のサンプルの SEM 写真および剥離箇所の拡大像

とに貢献していると言える。ポリマー膜ならば VUV 光の照射によって架橋が起き、膜が硬化することはあったが⁵⁾、本研究での複合膜は、アルミナと CNF しか存在しない。VUV 光によってアルミナおよび CNF 表面へ親水基が付与され、化学吸着点が増加することによる膜の補強は考えられるが、それ以外に CNF へ及ぼす VUV 光の効果については、今後調べる必要がある。また、既報の CNF によって靱性のある曲がるセラミックスが作製されたように⁶⁾、本研究でも膜中に形成されている CNF のネットワークによって、PP シートを折り曲げても複合膜にクラックが入らない柔軟性が実現できた。

3. 3 複合膜の耐摩耗性の評価

次に、複合膜の耐摩耗性を評価した。コーティング後乾燥のみのサンプルと、コーティング後 30 分乾燥させた後に VUV 光を照射したサンプルを測定した。図 10(a)と(b)の摩擦力の経時変化を見ると、どちらも大きく増加することはなかったが、図 10(a)の、VUV 光を再照射しなかったサンプルの方がわずかに摩擦力の幅が小さい結果となった。どちらも膜表面には摩耗痕が見られたため、SEM で摩擦試験後のサンプルを観察した。図 11(a)より、VUV 光を再照射していないサンプルでは剥離した膜が表面に残っており、図 11(b)のコーティング後に VUV 光を照射したサンプルでは、膜が摩耗され完全に除去されているように見える。しかしながら、それぞれのサンプルの摩耗痕の領域の中で、膜が除去されていると思われる箇所を拡大したところ、図 11(c)では、アルミナ粒子が無く下地の PP が見えている箇所があったのに対し、図 11(d)では底面部にはアルミナが存在し、下地の PP が見えている箇所はなかった。これも、VUV 光による密着性向上が起因していると言える。また、図 11(a)と(b)の摩耗痕の形状の違いは、膜の強度・硬度が異なることが原因と考えられる。VUV 光は、膜を透過して PP 表面にも照射されていると思われるため、PP に

も硬化が起きている可能性がある。膜や PP に硬化が起きますと、摩擦する際に発生するせん断応力が大きくなるため摩耗しやすく、逆に VUV 光を再照射していない柔らかい膜の方がせん断応力が小さく、変形しやすいためになかなか剥がれなかったと考えると結果と一致する。

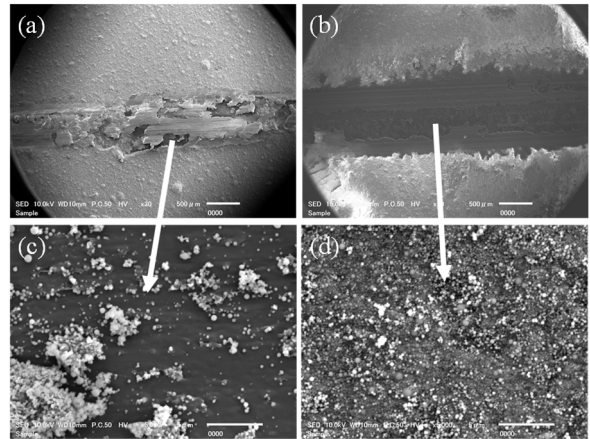


図 1 1 コーティング後の VUV 光照射無し(a)と(c)、再照射有り(b)と(d)の摩擦試験後の SEM 画像

4. まとめ

PP シート表面にアルミナを成膜することでマルチマテリアル化を試みた。PP 表面を VUV 光で親水化処理し、アルミナと CNF 水分散液から成る混合スラリーをコーティングした後、再び VUV 光を複合膜表面へ照射した。その結果、CNF の親水性とネットワークによって高い密着性と柔軟性のある複合膜が得られた。また、摩擦試験後の摩耗痕を観察した結果、コーティング後に VUV 光を再照射した膜の方が、摩耗量が大きく、摩耗粉として除去されていた。これは、VUV 光の照射によって複合膜や PP が硬化し、膜に働くせん断応力が大きくなったことが原因と考えられる。しかしながら、摩耗痕の底面部には複合膜が残っており、VUV 光照射による界面部の密着性の向上は確認できた。今後は、CNF の種類や配合を変え、さらに VUV 光の照射が CNF および膜に与える影響を解明することで、密着性や柔軟性以外に耐摩耗性も付与することが課題である。

【参考文献】

- 1) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.4, pp1-4, 2010
- 2) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.12, pp1-5, 2018
- 3) 浅倉秀一, 成形加工 Vol.30, No.6, pp243-245, 2018
- 4) 杉村博之, 表面技術 Vol.63, No.12, pp751-758, 2012
- 5) Shuichi Asakura *et al*, Thin Solid Films Vol.500, pp237240, 2006
- 6) 浅倉秀一, 成形加工(年次大会) Vol.29th, pp67-68, 2018

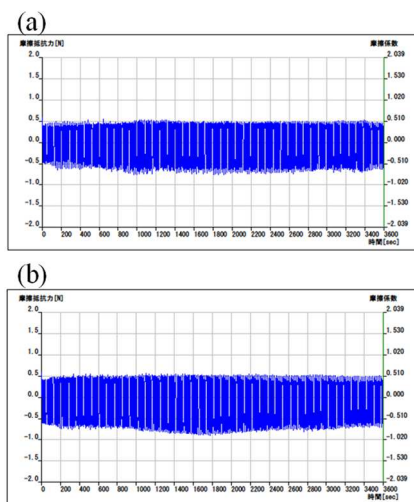


図 1 0 コーティング後の VUV 光照射無し(a)および照射有り(b)の摩擦試験結果