

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2報）

浅倉秀一*

Multi-materialization using cellulose nanofiber (II)

ASAKURA Shuichi*

ポリプロピレン(PP)シート表面へのアルミナ/セルロースナノファイバー(CNF)複合膜の形成プロセスの中で、昨年度、真空紫外(VUV)光が基板の親水化や膜の密着性向上に効果があることが分かったため、本年度は、処理条件の最適化や密着性向上メカニズムについて調べた。PPシートへの親水化効果について、アルミナ/CNF混合スラリーを原料にしてディップコーティング法により成膜した結果、VUV照射時間が10分以上で照射領域全面にコーティング可能であった。さらに、コーティング直後の水分を含んだスラリーがPP表面に存在する状態で、大気圧雰囲気下でVUV光を照射することで、PPとアルミナ/CNF複合膜の密着性は向上し、良好な密着性を示すには30分以上の照射が必要であった。密着性が向上したメカニズムを調べるために、CNFのみを同様にVUV照射した結果、粘度が最大90倍以上向上しており、原子間力顕微鏡でCNFを観察すると、繊維径が太くなっていることも確認できた。これらにより、VUV照射によるCNFおよびアルミナ表面の親水化やCNFのネットワークの増大によって膜自体が補強され、PP基板と膜との結合力も大きくなったために、密着性が向上したと考えられる。

1. はじめに

昨年度、ポリプロピレン(PP)シート表面にセルロースナノファイバー(CNF)をバインダーとしたアルミナ複合膜を密着性良く成膜する技術について報告した¹⁾。ここでは、アルミナ/CNF混合スラリーにディップコーティングする前に、PP表面への真空紫外(VUV)光による親水化処理と、コーティング直後にVUV光を照射することで密着性が向上することが分かった。密着性向上の要因として、親水化したPP表面の水酸基とアルミナおよびCNF表面の水酸基との化学結合と、CNFが形成しているネットワークによるアルミナ粒子の捕捉が考えられる。しかしながら、ディップコーティング直後にVUV光を照射する手法は、全く新しい手法であり、その密着性向上のメカニズムはよく分らなかった。

そこで本年度は、PP表面へのアルミナ/CNF複合膜の作製プロセスにおいて、PP表面への親水化処理条件や、コーティング直後のVUV光の照射時間やVUV光ランプからの照射距離が及ぼす複合膜の密着性への効果についての最適化を行った。また、VUV光がCNFに及ぼす影響を調べることで、密着性が向上するメカニズムを解明することを目的とした。

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ァイ

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）を用いて真空紫外（VUV、波長 $\lambda=172$ nm）光を 10^3 Pa下で0~60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、すぐにVUV光をスラリーが脱気されないように大気雰囲気下で0~60分照射した。取り出した後、40℃で保持された乾燥機で完全に乾燥させた。

2.2 評価方法

VUV照射によるCNFの形状変化について原子間力顕微鏡(AFM；島津製作所製SPM-9600)で観察した。測定はダイナミックモードで行い、シリコン製カンチレバー（Nano world製NCHR、長さ125 μm 、バネ定数42 N/m、共振周波数320 kHz）を用いた。CNF液の粘度については、レオメーター（ディー・エイ・インストルメント製Discovery HR-2）を用いて測定した。治具は、コーンプレートを用い、測定温度は25℃、せん断速度を0.1~1000 1/sと変化させて粘度(Pa·s)を測定した。CNF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。

* 次世代技術部

3. 結果及び考察

3. 1 PP への親水化時間と成膜性の関係

PP シートへの VUV 光の照射時間と成膜性の関係を調べるために、PP シートへ VUV 光を 10^3 Pa の真空下で 0 ～ 60 分照射した後にアルミナ/CNF 混合スラリーにディップコーティングを行った。図 1 より、0 秒（未照射）、30 秒ではほとんど膜が弾いて定着せず、5 分の照射でも 3 割程度しか成膜されなかった。10 分照射すると全面に成膜され、10 分以上の照射時間でも同様に全面に成膜された。一方、親水化処理によく用いられるコロナ放電による効果を確かめるために、PP 基板とコロナ放電が起きるワイヤ間の距離を約 3 mm に設定して 20 mm/min の速度で、放電回数を 1～4 回処理した後にディッピングを行った。1 回では 8 割程度が弾き、2 回では約 7 割が弾き、4 回処理したもののでも、半分程度しか成膜されなかった。コロナ放電は物理的ダメージが起きるため、長時間処理することは一般的に行われないため、表面自由エネルギーの低い PP 基板には親水化効果が小さいと考えられる。したがって、VUV 光の方が親水化には有効であり、基板と VUV 光ランプの距離はなるべく近づけた状態で 10 分以上照射する必要がある。

次に 10 分以上 VUV 光を照射した PP 基板に成膜し、

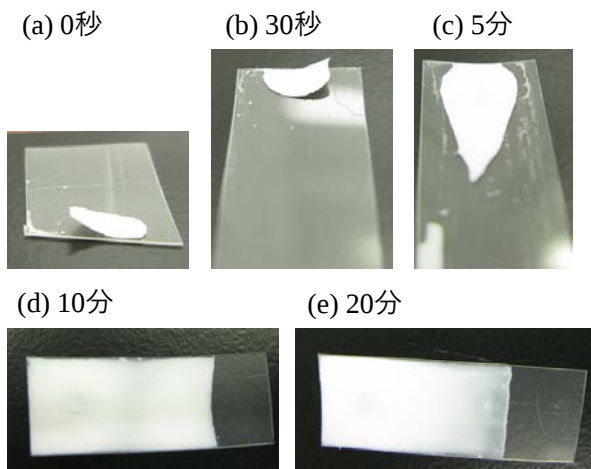


図 1 PP への VUV 照射時間と成膜状況

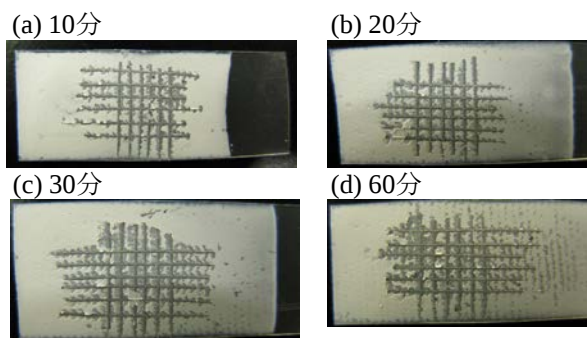


図 2 親水化時間による密着性評価結果

乾燥させた後に密着性試験を行った結果を図 2 に示す。60 分 VUV 光を照射した PP でも 10 分照射基板とほとんど変わらず、膜が破壊されながら剥がれた。基板と膜との密着性だけでなく、膜自体の強度も低く凝集破壊が起きていることが分かった。

3. 2 CNF への VUV 光照射の影響について

PP 基板表面へのアルミナ/CNF 複合膜の密着性向上には、ディップコーティングにより成膜した直後に VUV 光を照射することが効果的であった。一方、CNF が含まれていないアルミナのためのスラリーをコーティングした後に VUV 光を照射しただけでは密着性がよい膜が形成されなかった。そのため、VUV 光の CNF への効果について調べるために、CNF 分散液をガラスシャーレに入れ、大気圧雰囲気下でランプからの距離を約 30 mm で 30 分照射した。その結果、明らかに CNF の粘度が高くなってしまったため、レオメーターを使って VUV 光照射前後の粘度を、測定時のせん断速度を 0.1 から 1,000 1/s に上げながら測定した。CNF はチクソ性（静置している状態では CNF が水素結合で絡み合うことで、ゲル状で粘度が高いものが、せん断応力を加えるとほどけて流動性が生まれる性質）を持っているため、図 3 のようにせん断速度がゆっくりの時は 2.64 Pa・s のものが、

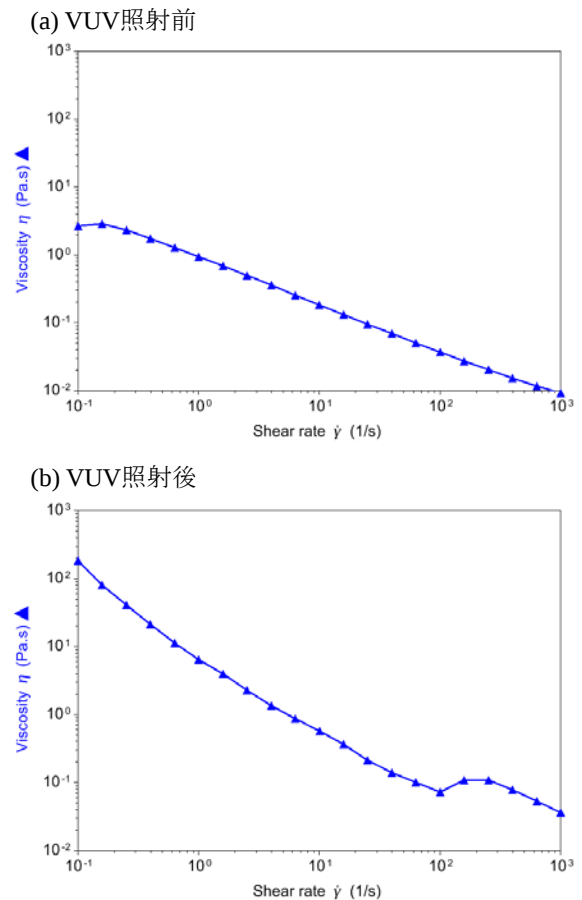


図 3 VUV 光前後のレオメーターでの粘度測定結果

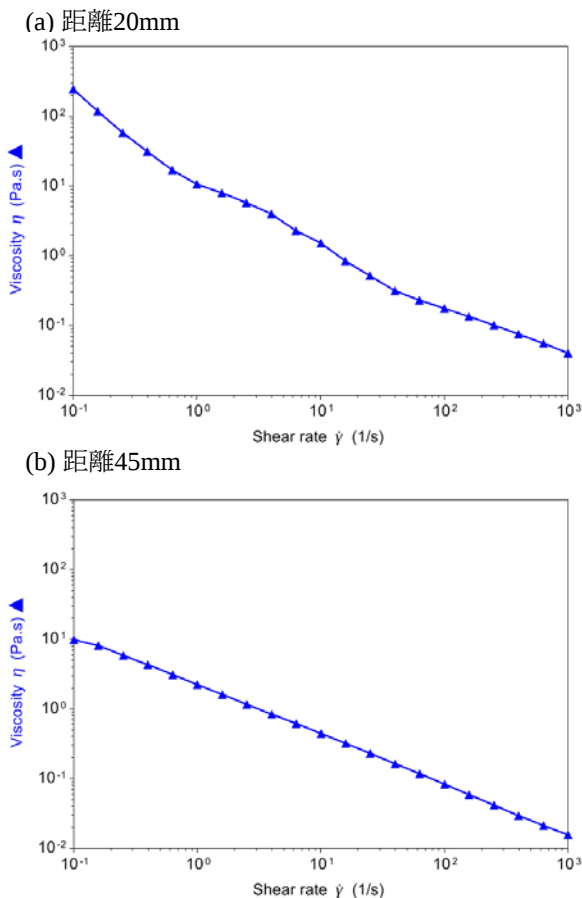


図4 VUV 光照射距離と粘度の関係

1,000 1/s の速度では $0.00919 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に粘度が下がった。一方、同じ CNF 液に VUV 光を 30 分照射した後に、同様に測定した結果、 0.1 1/s の速度の時は $182 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで粘度が上昇し、速度が速くなるにつれて粘度が下がり、 $1,000 \text{ 1/s}$ では $0.0365 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ になった。

さらに、VUV 光と CNF との距離を 20 mm および 45 mm にして同様に 30 分照射後にレオメーターで粘度を測定した結果を図 4 に示す。距離を 20 mm に近づけた場合、 $244 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ から $0.0401 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と、 30 mm の距離の場合と比較して、粘度が大きくなり、せん断速度が遅い条件では照射前と比べて約 90 倍になった。一方、照射距離が 45 mm では $9.81 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ から $0.0155 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となり、VUV 光を照射前の粘度と大きな変化はなかった。これは、VUV 光は空気中の酸素に吸収されるため、距離が 45 mm も離れていると VUV 光がほとんど CNF 液に届かず、同時に発生する活性酸素やオゾンだけでは CNF への影響は少ないと考えられる。

CNF への VUV 光照射によって構造が変化しているかどうか原子間力顕微鏡で観察した。測定サンプルには、VUV 光で洗浄および親水化したシリコン基板に CNF 液を滴下し、すぐに大気圧雰囲気下で 30 分 VUV 光を照射させた後に乾燥したものをを用いた。図 5 に滴下後に

VUV 光を照射せずに乾燥した CNF 画像と、図 6 に滴下後に VUV 光を照射した CNF 画像を示す。CNF の長さには変化は見られないが繊維径が VUV 光照射によって太くなっていることが確認できた。

このように CNF 液に VUV 光を照射することで粘度が上がることはこれまで報告されていないが、これは VUV 光の直接照射および発生する活性酸素によって CNF 表面の水素結合が増大し、CNF 間のネットワークが増したことによるゲル化が原因と考えられる。従って、アルミナ/CNF 複合膜を成膜した直後に VUV 光を照射することで、CNF を介して親水化した PP 基板表面の水酸基との化学結合が増し、膜中でも CNF のネットワークが向上しアルミナを捕捉することによる補強効果によって密着性が向上したと考えられる。

3. 2 成膜時の VUV 照射時間と密着性の関係

次に、10 分以上親水化处理した PP 基板にアルミナ

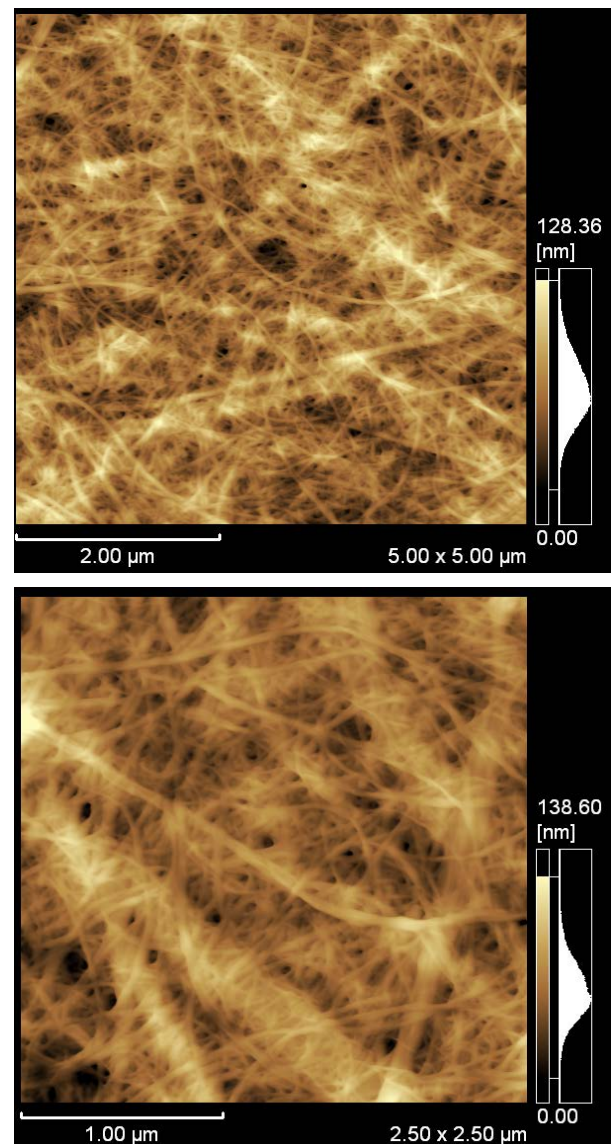


図5 VUV 光未照射の CNF の AFM 画像

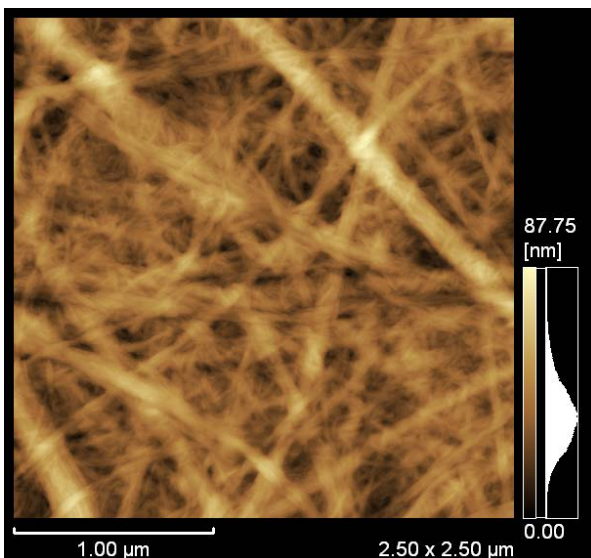
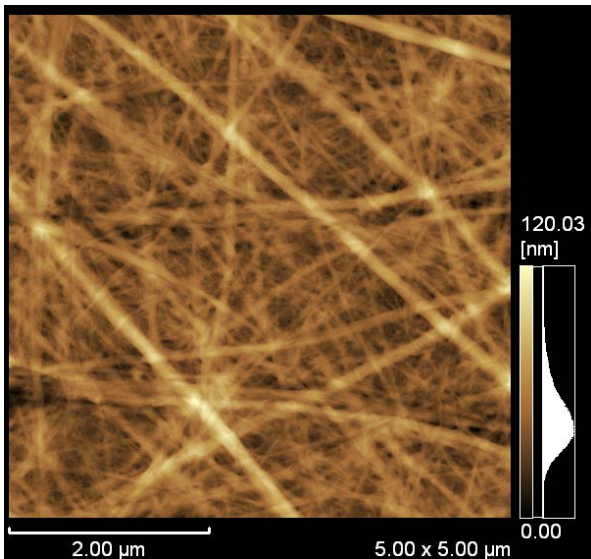


図6 VUV 光照射した CNF の AFM 画像

/CNF 混合スラリーをディップコーティングしてすぐに、照射距離を 5 mm に近づけて大気雰囲気下で VUV 光を照射した。この時の照射時間を 0、1、3、5、10、20、30、60 分と振り、乾燥させた後、クロスカット法により密着性を評価した結果を図 7 に示す。照射時間が 5 分までは、基板と膜の界面および膜の凝集破壊が見られるが、10 分からは膜の凝集破壊がほぼなくなり、界面からの剥離が目立つようになった。20 分照射した基板では密着性はかなり改善し、30 分以上ではカットしたコーナー部分が一部剥がれるのみになり、60 分で最も良好な密着性を示した。以上より、照射時間を長くするにつれて密着性は増すことから、膜中の CNF が、照射時間が増えることによって水素結合増大によるゲル化が進み、膜自体の強度や膜と基板との結合力が増してくると考えられる。

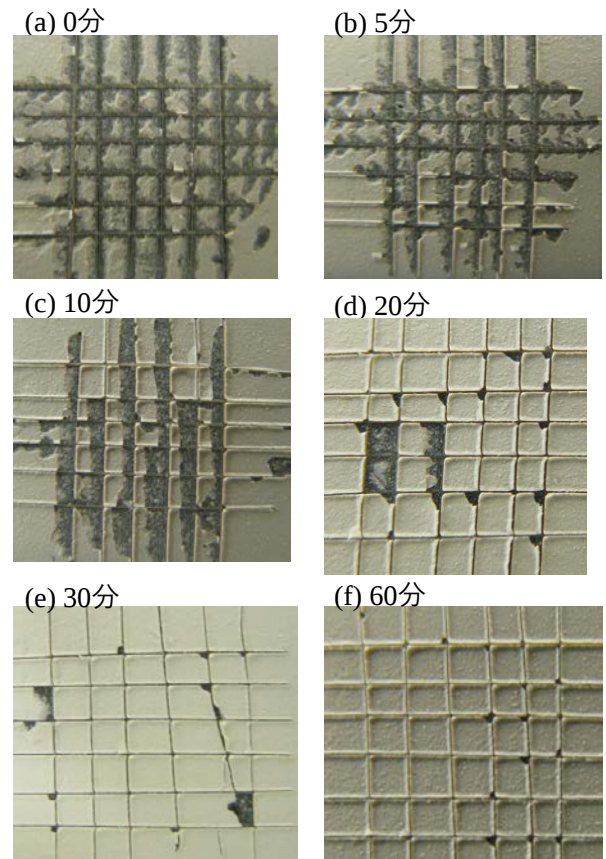


図7 VUV 光照射時間による密着性評価結果

4. まとめ

本研究では、PP シート表面へのアルミナ/CNF 複合膜の形成プロセスの中で、VUV 光の役割と効果、膜の密着性向上メカニズムについて検証した。その結果以下についての知見が得られた。

- ・ PP シートは、VUV 光を 10^3 Pa の真空下で照射することで親水化され、PP シート全面に均一にコーティングするには 10 分以上の照射時間が必要であった。
- ・ コーティング直後に VUV 光を、大気雰囲気下で照射することで膜の密着性が向上し、30 分以上照射すれば、クロスカット試験でコーナーの一部が剥がれる程度であった。
- ・ CNF 液のみに VUV 光を大気雰囲気下で照射すると、CNF の粘度が上がった。照射距離が近いと最大で約 90 倍になり、照射距離が 45 mm に離れると、VUV 光が直接届かないため粘度の上昇は見られなかった。
- ・ CNF の粘度の上昇は、水素結合が増えることによりネットワークが強固になり、CNF の繊維径も太くなってゲル化したことに起因していると考えられる。

【参考文献】

- 1) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.1, pp41-44, 2020