

セルロースナノファイバーの塗料への応用

伊藤宏行 川島優美 岩本圭吾 森本優貴 井上秀明

株式会社服部商店 淀工場 技術部

京都府京都市伏見区淀美豆町 705 番地(〒613-0916)

URL : <https://hattori-shoten.co.jp>

1. 緒言

当社の CNF「セナフ®」は非水系媒体に変性パルプを直接解繊することで、疎水系材料への適用が期待されている。この特性を期待して様々な業界で試験して頂いており、既に採用して頂いている企業様も出てきている。「セナフ®」を始めとした CNF は機械的強度の向上を期待される方も多いが、増粘性、チクソトロピック性の付与できる添加剤として利用されることも多い。そこで、今回は塗料分野に着目し、無溶剤系のエポキシ樹脂塗料にセナフを添加することで、どのような優位性を発揮できるかを検討した。増粘効果やチクソトロピック性の向上、沈降防止性、液だれ性の改善、塗膜厚を調査した。

2. 実験

2-1. 試料作製

本実験を行うにあたり、当社の無溶剤系である 2 液型エポキシ樹脂塗り床用塗料に「セナフ®」技術を用いて解繊した CNF を適用し、粘度やチクソ性の変化等を評価した。CNF を 1.0% 添加した塗料については、作製するプロセスを変えて 2 種類試作した。一つ目は、パルプ濃度を低濃度で塗料中に物理解繊し、その後デイスパーで着色したもの(以下、「セナフ 1.0%塗料①」という。)、二つ目はパルプ濃度を高濃度(10wt%)で物

理解繊したセナフを使って、デイスパーで製造したもの(以下、「セナフ 1.0%塗料②」という。)である。CNF を分散させる方法に違いがある。セナフの分散は塗料の主剤で行った。低濃度での物理解繊によるセナフ 1.0%塗料①は表 2 の組成をもとにパルプの解繊を行い、表 3 の組成でデイスパー分散を行った。セナフ 1.0%塗料②は表 4 の組成で物理解繊を行い、表 5 の組成でデイスパー分散を行った。表 3 と表 5 は同じ組成である。比較対象として、添加剤を入れないブランク塗料と増粘剤(チクソトロピック剤)を添加した塗料を 2 種類用意した。ブランク塗料の組成を表 1 に示す。

表 1

塗料主剤

ビスフェノールF エポキシ樹脂	約51%
反応性希釈剤	約5%
希釈剤	約6%
表面調整剤	約1%
リン酸系減粘剤	約1%
促進剤	約1%
トナー	約7%
クレー	約28%

表 2

セナフ分散液 1

ビスフェノールF エポキシ樹脂	約80%
反応性希釈剤	約8%
希釈剤	約9.5%
変性パルプ	0.5~1.5%

表 3

塗料主剤

セナフ分散液 1	62~63%
表面調整剤	約1%
リン酸系減粘剤	約1%
促進剤	約1%
色顔料樹脂分散品	約7%
クレー	約27%

表 4

セナフ分散液 2

ビスフェノールF エポキシ樹脂	約75%
反応性希釈剤	約7%
希釈剤	約9%
変性パルプ	約10%

表 5

塗料主剤

セナフ分散液 2	約10%
ビスフェノールF エポキシ樹脂	約45%
反応性希釈剤	約4%
表面調整剤	約1%
リン酸系減粘剤	約1%
促進剤	約1%
希釈剤	約5%
色顔料樹脂分散品	約7%
クレー	約27%

比較対象である増粘剤はヒュームドシリ

カと脂肪酸アミドを使用した。両方とも1.0%でブランク塗料に添加した。その代わりにクレーを1.0%減らし、全体の配合調整を行った。増粘剤の分散も主剤にて行った。硬化剤は変性脂肪族ポリアミン系樹脂を主原料とした配合を用いた。硬化剤の組成を表6に示す。また、主剤と硬化剤を混合するときは主剤のエポキシ基と硬化剤の活性水素を同量とするように配慮した。

表 6

塗料硬化剤

変性脂肪族ポリアミン	約85%
アミン	約10%
希釈剤	約5%

2-2. 粘度測定

B型粘度測定を行い、粘度とチクソトロピック性を調べる。測定は主剤単体での粘度測定と主剤と硬化剤を混合した混合粘度測定を行った。また、季節ごとで使用した際の違いを確認するために温度を変えて測定を行った。チクソトロピック性は $Thixotropic\ index(Ti)=1rpm/10rpm$ の粘度比から算出した。図1、図2、図3に低温(5°C)、常温(25°C)、高温(40°C)での粘度をグラフ化したものを示す。

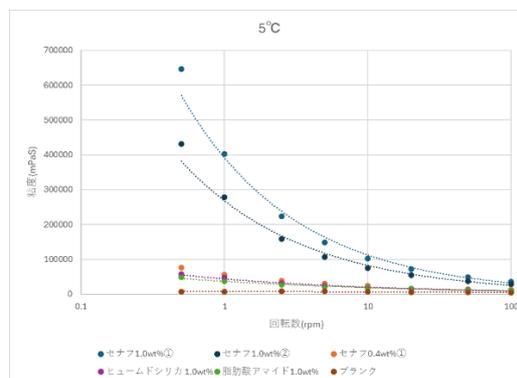


図 1

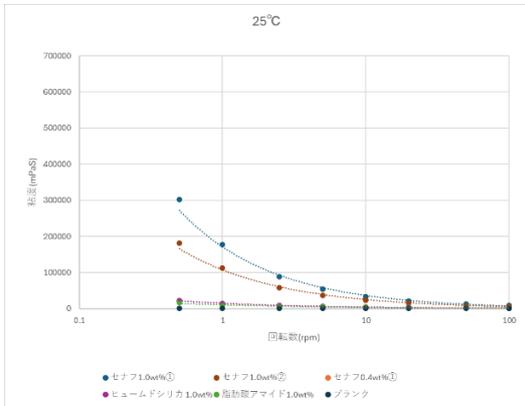


図 2

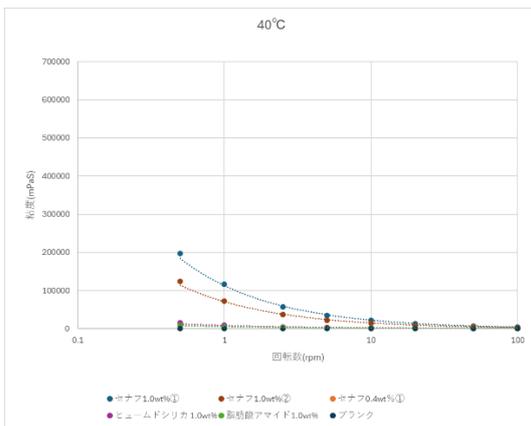


図 3

いずれの温度帯でも、セナフ 1.0%塗料①の粘度が最も高く、同じ量を添加したヒュームドシリカと脂肪酸アמידよりも増粘効果が高い結果となった。セナフ 1.0%塗料①と同様の要領で、より CNF の添加量が少ない試料を作製して同様に粘度を測定したが、0.4%まで添加量を下げる(以後、「セナフ 0.4%塗料①」と表記)ことで他の増粘剤と近い粘度となった。このことからセナフは他の増粘剤よりも僅かな添加量で増粘効果を示すことができる材料であると言える。また、同じセナフ 1.0%塗料でも

セナフ 1.0%塗料①はセナフ 1.0%塗料②より高い増粘効果を示している。これは、より低濃度で解繊した「セナフ 1.0%塗料①」が「セナフ 1.0%塗料②」に対して分散性が高いことを示していると筆者は考えている。つまり、セナフをできるだけ完成品に近い塗料に物理解繊することでより優れた増粘効果やチクソトロピック性向上が得られる。物理解繊のやり方によって、その潜在能力を大きく引き出すことができる。次に、主剤単体のチクソトロピック性を議論する。以下に、それぞれの塗料の温度別の Ti 値のまとめを表 6 に示す。

表 6

Ti値	5°C	25°C	40°C
セナフ 1.0%塗料①	3.93	5.33	5.42
セナフ 1.0%塗料②	3.73	4.83	5.14
セナフ 0.4%塗料①	2.25	3.07	3.58
ヒュームドシリカ 1.0%塗料	2.50	3.42	4.30
脂肪酸アמיד 1.0%塗料	2.08	3.27	4.09
ブランク塗料	1.00	1.28	1.48

試料の粘度と Ti 値には相関があり、粘度が高いものほど Ti 値も高くなっている。最も粘度の高いセナフ 1.0%塗料①の Ti 値が最も高い。また、低温より高温側のほうが Ti 値は高くなる傾向がみられた。次に実際に使用する状態である主剤と硬化剤を混ぜ合わせた状態で粘度測定を行った。1rpm と 10rpm で測定を行った。粘度と Ti 値の結果を表 7 - 1 から表 7 - 5 に示す。

表 7 - 1

セナフ 1.0%塗料①

	5°C(mPaS)	25°C(mPaS)	40°C(mPaS)
1rpm	188000	99000	41000
10rpm	57800	19500	7900
Ti値	3.25	5.08	5.19

表 7 - 2

セナフ 1.0%塗料②

	5°C(mPaS)	25°C(mPaS)	40°C(mPaS)
1rpm	120000	59000	24600
10rpm	41100	13300	5720
Ti値	2.92	4.44	4.30

表 7 - 3

ヒュームドシリカ 1.0%塗料

	5°C(mPaS)	25°C(mPaS)	40°C(mPaS)
1rpm	15000	6600	5500
10rpm	10100	2440	1400
Ti値	1.49	2.70	3.93

表 7 - 4

脂肪酸アמיד 1.0%塗料

	5°C(mPaS)	25°C(mPaS)	40°C(mPaS)
1rpm	11000	3000	1900
10rpm	7640	1410	980
Ti値	1.44	2.13	1.94

表 7 - 5

ブランク塗料

	5°C(mPaS)	25°C(mPaS)	40°C(mPaS)
1rpm	5200	900	300
10rpm	5640	650	200
Ti値	0.92	1.38	1.50

主剤単体での粘度結果と同じ傾向を示している。1.0%セナフ塗料①が最も増粘しており、Ti値も最も高い結果となった。

2-3. 塗料の液だれ性

石膏ボードを立てかけ、30mm 幅程度の

刷毛で塗料を塗布した。硬化後の写真を写真 1 に示す。試料 1 は 1.0%セナフ塗料①、試料 2 は 1.0%セナフ塗料②、試料 3 は 1.0%ヒュームドシリカ、試料 4 は 1.0%脂肪酸アמיד、試料 5 はブランク塗料である。

試料1 試料2 試料3 試料4 試料5



写真 1

チクソトロピック性と液だれ性の相関が取れている。

塗料は使用用途によって求められる性能が大きく変わってくる。例えば、壁用塗料にはチクソトロピック性が高い方が好まれることも多く、塗料には様々な添加剤が使用されている。塗料の粘度が高いだけでは塗装の作業性や外観に影響が出るが、チクソトロピック性が高いと応力がかかったとき（攪拌時や塗設時）に粘度が下がる。つまり、塗料を塗っているときは高せん断力で粘度が下がるため塗りやすく、塗料を塗り終えた後はせん断力がかからないため粘度が高くなり液だれがしにくい。セナフを添加することで高いチクソトロピック性を付与させることもでき、1.0%セナフ塗料はどちらもチクソトロピック性が高く、塗料が硬化するまで液だれしなかった。その他はすべて液だれしており、チクソトロピッ

ク性の低いblank塗料では最も液だれの程度が大きく。ややチクソトロピック性の高い他の増粘剤でも液だれは起きている。

2-4. 塗膜厚

石膏ボードに砂骨ローラーでそれぞれの塗料を塗装し、硬化した後に塗膜厚を測定した。塗装したボードの写真を写真2に示す。試料1から5は写真1のサンプルと対応している。塗膜厚を表8にそれをグラフ化したもの図4に示す。

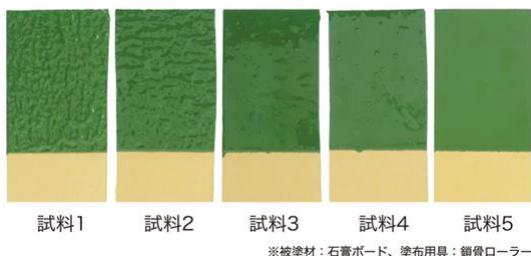


写真2

表8

	平均値(mm)	95%信頼区間	
		-	+
blank塗料	0.29	0.018	0.018
1.0% CNF塗料①	1.26	0.078	0.078
1.0% CNF塗料②	1.10	0.044	0.044
1.0% ヒュームドシリカ塗料	0.60	0.054	0.054
1.0% 脂肪酸アמיד塗料	0.48	0.072	0.072

図4

粘度が高いほど、塗膜厚が大きくなることわかる。塗料の性能を発揮させるためには塗膜厚が必要となるため、複数回塗布する必要がある。セナフは1回の塗布で必要な膜厚を確保でき、それによって塗装時間の大幅な短縮につながり、作業コストを抑えることができる。

2-5. 沈降防止性

塗料の使用において沈降しないことは重要である。経時に伴って沈降が進みハードケーキが生じる状況になれば、その塗料は使用不可になってしまう。写真3-1にそれぞれのサンプルを作製した日（0日目）の塗料を示す。写真3-2に1か月静置した後の写真を示す。



写真3-1

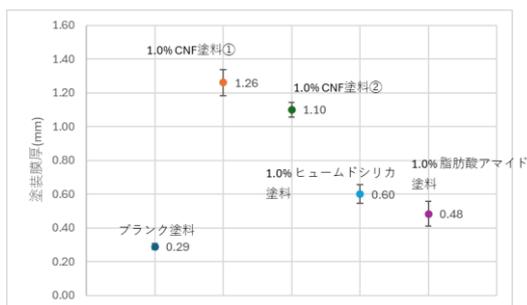




写真3-2

1 か月間静置した後の状態では、1.0%セナフ塗料以外は沈降分離がみられた。

1.0%セナフ塗料は沈降防止性を有している。

3. 結果

上記の 2. 実験の結果からセナフを塗料に添加すると、一般的な増粘剤であるヒュームドシリカや脂肪酸アמידよりも増粘効果が高くなる。さらにセナフを塗料原材料と混合するとき物理解繊により高せん断をかけることで粘度は上昇する。その増粘効果の高さはチクソトロピック性(Ti 値)の向上にも現れており、セナフは他の増粘剤と比較しても高いチクソトロピック性を有しているので、塗料を塗布したときの液だれを抑えることができる。そして、増粘効果から一度の塗布で塗膜厚を厚膜化することも期待でき、使用する際の作業コスト削減につながるのではないかと考えられる。また、原料の沈降防止にも寄与することから、長期間使用せずともハードケーキが生じにくく、扱いやすさがよい。

4. 考察

今回の実験で「セナフ[®]」は優れた増粘剤であり、チクソトロピック剤であることが確認された。一般的に、塗料のチクソトロピック剤は無機系と有機系に大別される。一例として増粘剤は塗料中で粒子間または膨潤粒子間で三次元網目構造を形成することで、チクソトロピック性や増粘性を付与することが知られている。また、塗料中の成分との相互作用でチクソトロピック性や増粘性を発揮するものもある。塗料中の顔料や充填剤に吸着配位することで固体粒子間に弱いフロキュレーションを起こし構造を形成して効果を発揮するものなど、様々なメカニズムがある。¹⁾ 今回使用した比較対象の増粘剤であるヒュームドシリカの粘性とチクソトロピック性付与のメカニズムは大きなせん断力をかけるとサブミクロンの粒子間には相互作用が働かなくなり、流動性が生じる。しかし、外力が働かないと近接した粒子間に水素結合が生じることで粘性が向上し流動性を妨げる。このとき網目構造を形成している。²⁾ 脂肪酸アמידのメカニズムは長鎖脂肪酸同士の絡み合いにより弾性を発現し、アミド基間の水素結合力による粘性発現の複合系である。こちらも網目構造を有している。³⁾

一方で、「セナフ[®]」は疎水化処理された変性パルプを使用している。変性パルプとは親水性のパルプ表面にセルロースへの反応性と疎水性部位を有する変性剤を作用させることで表面を疎水化したものである。⁴⁾ 一方、親水性のセルロースナノファイバーの増粘作用とチクソトロピック性付与のメカニズムはすでに報告されている。⁵⁾ 親水性の CNF は水中では水素結合力は比較的

弱いため、せん断力を加えると容易にその網目構造が破壊され、粘度が一気に低下して流動性が生じる。力を加えるのをやめると、再び網目構造が形成されて増粘する。本試験で使用した疎水化変性されたパルプは一部の親水基が疎水基に置換されているものであるが、親水基を有しているため、上記に記したメカニズムは他の製造方法で作製された CNF にも同様に働くと考えている。また、疎水部同士の相互作用やナノ繊維同士の絡み合いも増粘効果に寄与するのではないかと考えている。

5. 結言

塗料にセナフを添加することでチクソトロピック性、増粘性の向上が期待でき、これにより液だれ、塗布厚さ、沈降防止性に優位性があることが判った。今後は現在使用されている塗料用増粘剤の代替、もしくは様々な分野での増粘剤として用いられるケースが増えてくる可能性がある。

参考文献

- 1). Katsura, Naganuma. “塗料用添加剤” J. Jpn. Soc. Colour., **83** [10] (2010) : 430-439.
- 2). Hideyuki, Fujino. “フェームドシリカ” J. Jpn. Soc. Colour Mater., **88** [8] (2015) : 279-281.
- 3). Kengo, Onishi. “微細配線用スクリーン印刷エッチングレジストの開発” 塗料の研究., No. 145 (Mar. 2006).
- 4). Daisuke, Kuroki. “変性セルロースナノファイバーの開発状況” 日本画像学会誌.,

第 55 卷 第 3 号 (2016) : 369-374.

- 5). Yosuke, Goi. “添加剤としてのセルロースナノファイバーの特徴” The Micromeritics., No. 62 (2019) : 39-43.