

(様式第5号)

## 塗膜に含まれる生物由来ナノファイバーのX線イメージングによる観察 Observation of bio-based nanofibers in the coating film by X-ray imaging

田栗有樹、円城寺隆志、久間俊平  
Yuki TAGURI, Takashi ENJOJI, Shunpei KUMA

佐賀県工業技術センター  
Industrial Technology Center of SAGA

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

近年、環境重視の観点から、水性塗料が注目されている。我々は、キチン由来ナノファイバーの乳化作用を利用した水性塗料を開発した。本実験では、塗料成分のチオール添加量を変えて得られる表面粗さが異なる塗膜についてX線透過測定を行い、キチンナノファイバーの分散状態を観察した。その結果、チオール添加量の減少により、凝集物が見られ、塗膜の表面粗さが凝集物によるものであることがわかった。

#### (English)

We have developed the water-based paint containing chitin nanofibers. The coating films were obtained from light curing of that developed paint. They showed increasing of surface roughness with decreasing addition of thiolate. We observed coating films by X-ray imaging using SAGA-LS (BL07). Then it was found that condensates in films caused surface roughness.

### 2. 背景と目的

VOC（揮発性有機化合物）規制や環境重視の観点から、溶剤型塗料から水性塗料や粉体塗料への転換が様々な分野で進められている。水性塗料は、主な溶媒に水を用い界面活性剤などの両親媒性物質で水に難溶な合成樹脂を分散させるエマルジョン型が多く開発されている。しかし、完全に水のみを用いた場合、溶剤型塗料と同等の品質を保つ塗膜を得ることが困難であり、僅かながらも揮発性有機化合物が使われていることが多い。

当センターでは、従来から乳化作用が知られていたキチン及びキトサンナノファイバー<sup>1)</sup>を界面活性剤として用いることで合成樹脂を水中に分散させ、水のみを使用した水性塗料を開発した。甲殻類由来のキチン及びキトサンナノファイバーは、自然界から豊富に製造できることや様々な材料と混合して特徴的な性質を示すことから、近年注目されている。塗料に添加することで、塗膜にこれらナノファイバー由来の特性が付与されると期待される。

これまでに、開発塗料から得られた塗膜の硬さ及び密着性を評価し、一般的な溶剤型塗料から得られる塗膜特性と同等の性能を持つことがわかっている。一般的に、セルロースなどのナノファイバーと混合した樹脂は強度の向上が見られることが知られており、この変化は樹脂中におけるナノファイバーの存在状態に起因しているといわれている。そこで、本実験により塗膜のX線透過画像解析を行い、キチンナノファイバー（またはキチン及びキトサンナノファイバーの混合物）の分散状態を観察することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料は、キチンナノファイバー (またはキチン及びキトサンナノファイバーの混合物) ((株) スギノマシン製「BiNFi-S」)、アクリルモノマー (東亜合成 (株) 製M-400)、ウレタンオリゴマー (ダイセル・オルネクス (株) 製EBECRYL-2000)、1,4-buthanediol Bis(thioglycolate)、光重合開始剤 (Itgacure-500) 及びイオン交換水を混合させた水性塗料をポリプロピレンに塗布し紫外線照射により硬化させて得た。チオールを添加量を変化させて塗膜表面の粗さを変えた試料を準備し測定に用いた。

約2cm四方に切断した試料を、カプトンテープで試料ホルダーに固定した。この試料ホルダーを図1に示すようにビームラインに設置して測定を行なった。



図1：試料設置の様子

### 4. 実験結果と考察

図2に、キチンナノファイバーのみを含有する塗膜について、チオール量が通常量 (1)、通常量の50% (2) 及び通常量の10% (3) で合成した塗膜の透過画像測定結果を示す。

試料 (1) では大きな塊は見られないが、試料 (2) で凹凸が現れ、更に試料 (3) でははっきりと粒状塊が見られるようになった。目視においても、チオールの添加量が減少するに伴い、塗膜表面が明らかに粗くなる様子を確認できる。本測定の結果から、目視で観察される塗膜表面の粗さ変化は、

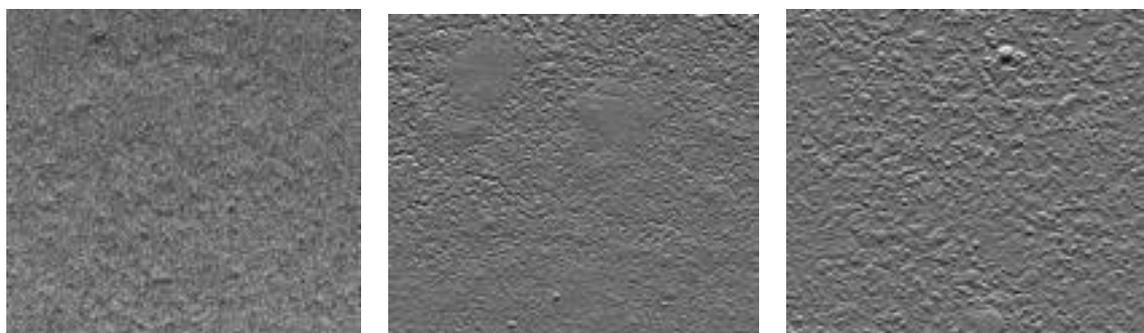


図2：キチンナノファイバーを含む塗膜のX線透過画像 (左) 試料 (1)、(中) 試料 (2)、(右) 試料 (3)

塗膜中に粒状塊が生成することによるということを確認することができた。キチンナノファイバーとキトサンナノファイバーを含む塗膜についても、同様な結果が得られた。

塗膜の鉛筆硬度及び密着性は、試料 (1) から (3) へと低下していることを確認している。今回の測定結果と合わせて検討すると、チオールは、粒状塊の生成を抑制し、合成樹脂の重合を促進しているものと予想される。

### 5. 今後の課題

本測定より、チオール添加量が塗膜の密着性、硬さに影響を与えていることがわかった。今後は、粒状塊の成分を明らかにし、塗膜中のチオールと合成樹脂、またはキチンナノファイバーとの相互作用を検討し、より密着性の良い塗膜の生成に向けた知見を得たい。

### 6. 参考文献

(1) (株) スギノマシン 「BiNFi-S」 カタログ

### 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

○ (一社) 表面技術協会 第135回講演大会 (平成29年3月8、9日)

P-01 「生物由来ナノファイバーを活用した光硬化性水性塗料の開発」

田栗有樹, 久間俊平, 河合信次, 平井智紀, 帆秋圭司, 矢野昌之, 福元豊

### 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

X線透過、塗膜、キチンナノファイバー

### 9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消していく)

ださい。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2019年3月）