

# 有機変性マイカをコーティングした PET フィルムの透湿性評価

門川 泰子\*1、山口 知宏\*1、高橋 勤子\*1、福田 徳生\*2

## Moisture Permeability of Poly(ethylene terephthalate) Films Coated with Organic-modified Mica

Yasuko KADOKAWA\*1, Tomohiro YAMAGUCHI\*1, Isoko TAKAHASHI\*1  
and Norio FUKUDA\*2

Industrial Technology Division, AITEC\*1,2

合成した有機変性マイカを分散したコーティング液を調製し、これを PET フィルム上にスピコートすることにより、フィルムの表面にマイカを高濃度に含有する層を有するコーティングフィルムを作製した。得られたフィルムを表面観察した結果、有機変性マイカがフィルムの面方向に配向し、積み重なっている様子が確認できた。これらコーティングフィルムの透湿度は元のフィルム素材より低く、本法により防湿性を付与できることがわかった。

### 1. はじめに

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、容器や包装用フィルムとして幅広く利用されている汎用性プラスチックの一つであるが、用途拡大のためには、ガスバリア性や遮光性などといった機能面での性能向上が求められている<sup>1)2)</sup>。

フィルム表面の特性を変化させる、あるいは、フィルム自体に機能を付与する方法には、蒸着・コーティングなどの表面処理やラミネートなどの二次加工、フィルム原料自体の高品質化、複合化などが挙げられる。特に、ガスバリア性の付与に限って言えば、物理的気相法 (PVD) や化学的気相法 (CVD) といった蒸着はよく用いられている有力な手法であるが、これら蒸着には大がかりな設備が必要となり、コストがかかるという問題がある<sup>3)4)</sup>。

そこで本研究では、比較的簡便に成膜が可能なスピコーティングにより、フィルム素材への防湿性の付与を試みた。今回のコーティングには、アスペクト比が大きく、ガスバリア性の向上が期待できる無機層状化合物のひとつである合成フッ素マイカ (FH と略記) を用いた。基材となるフィルム素材 (PET) に、FH を表面処理した有機変性マイカを高濃度含有する分散液を調製して、

コーティング液として用い、スピコートすることにより、コーティングフィルムの作製を行った。得られたフィルムについて、表面の微細構造の観察や防湿性の評価を行ったところ、幾つかの知見が得られたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

出発原料として、マイカには、市販の FH (コープケミカル製、ソマシフ ME-100、陽イオン交換容量 (CEC) : 120meq/100g) を、表面処理剤には、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド (D18Cl と略記) を使用した。また、バインダーとしては、市販のポリスチレン-*b*ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS) を使用した。基材となるフィルム素材には、市販の PET フィルム (厚さ約 0.1mm) をそのまま使用した。

#### 2.2 有機変性マイカの合成

有機変性マイカは、常法、すなわち FH のシリケート層に含まれるナトリウムイオンをジメチルジオクタデシルアンモニウム (D18 と略記) イオンで交換することにより合成した。詳細は次のようである。まず、80℃の水に FH を少しずつ加え、24 時間攪拌し、分散液を調製した。次に、所定量の D18Cl を 80℃の水に溶解させ、こ

れを FH 分散液中に加えた。激しく攪拌し、ろ過と 80℃ の水で洗浄する操作を 5 回繰り返した後、凍結乾燥して、有機変性マイカを得た。ここで、D18Cl の添加量は、CEC の 100% となるように加えた。以降、合成した有機変性マイカは、D18FH (100) と表記する。なお、得られた D18FH(100) についての X 線回折測定を行ったところ、D18FH (100) の層状構造の基底面に起因するピーク ( $2\theta = 2.7^\circ$ ) は FH ( $2\theta = 7^\circ$  付近) に比べ低角側へシフトし、FH のシリケート層間距離が拡大した。これにより、層間への D18 アニオンの挿入が確認でき、すなわち、予定していた有機変性処理が成功裡に実施できた。なお、D18FH (100) の熱重量測定の結果から計算した実際の有機変性率は、90% であった。

### 2.3 試料作製

合成した D18FH (100) を用いて、コーティング液を調製した。(1) D18FH (100) コーティング液：D18FH (100) にトルエンを加え、20wt% に調製し、均一に分散するまで攪拌した。(2) D18FH (100) /SEBS コーティング液：SEBS を添加する場合は、D18FH (100) と SEBS を所定の量ばかり取り、D18FH (100) が 20wt% となるようにトルエンを加え、均一に分散するまで攪拌した。(3) その他：バインダーとして、ポリビニルブチラール (PVB) を用いたものについても検討したが、D18FH (100) の粒子が凝集して沈降し、安定したコーティング液を得ることが出来なかった。よって、以下の実験は D18FH (100) コーティング液と D18FH (100) /SEBS コーティング液の 2 液について行った。

基材フィルム (PET) へのコーティングには、スピンコーター (三精機工業製 SP30-000) を用いた。約 100mm×100mm に切った PET フィルムの上にコーティング液を滴下し、スピンコートし (回転数 1500rpm、30 秒間)、室温で乾燥させることによりコーティングフィルムを作製した。また、上記の操作を繰り返すことにより、コーティング回数異なる試料を作製した。コーティングフィルムの作製条件を表 1 に示す。

表 1 試料作製条件

	配合 (質量比)		コーティング回数
	D18FH (100)	SEBS	
A	100	0	1
B	100	0	2
C	100	0	3
D	80	20	1
E	80	20	2
F	80	20	3
G	0	100	1

### 2.4 コーティングフィルムの評価

#### 2.4.1 コーティングフィルムの表面観察

コーティング層の微細構造の観察は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日立製作所製、S-4500 型) を用いて、コーティング層の表面を撮影した。加速電圧は 5kV とした。

#### 2.4.2 透湿実験

コーティングフィルムの防湿性 (透湿度) の評価<sup>5)</sup>は、透湿実験装置で行った。図 1 に装置の概略図を示す。ガラス容器に、無水塩化カルシウム (吸湿剤) を入れた後、接着剤を用いて、フィルムをガラス容器の口に取り付け、試験体とした。これを、塩化ナトリウム飽和水溶液を入れたデシケーターの中に入れ、デシケーターを 40℃ の乾燥機中に約 1 日静置した。このとき、デシケーター内の相対湿度は 75% となる<sup>6)</sup>。その後、試験体の質量を正確に測定し、再びデシケーター中に入れて静置し、所定の時間が経過したごとに、再度試験体の重量を測定し、その増加量から、透湿度 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ ) を算出した。

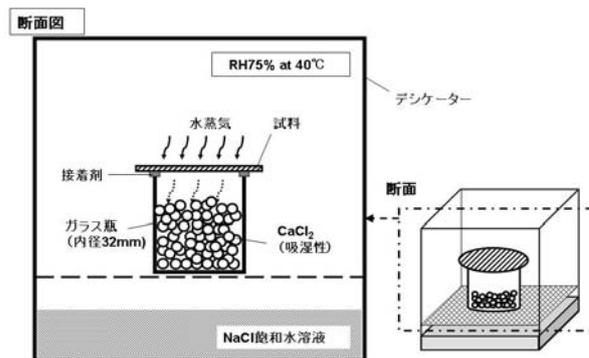


図 1 透湿実験装置の概略図

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 コーティングフィルムの表面構造

図 2 に D18FH (100) コーティング液を用いて作製したコーティングフィルム (A、B、C) の FE-SEM 写真を示す。A、B、C いずれのフィルムにおいても、 $1\mu\text{m}$  以上の大きな板状の D18FH (100) 粒子が一面に観察され、フィルムの面方向に配向している様子が確認された。コーティング液中において、シリケート層の間にトルエンを取り込み、膨潤、分散した D18FH (100) 板状粒子は、スピンコートの過程において基材フィルムの面方向に配向したと推測される。さらに、これらの D18FH (100) 粒子は、乾燥の過程で重なり合い緻密な膜を形成したと考えられる。

図 3 に D18FH (100) /SEBS コーティング液を用いて作製したコーティングフィルム (D、E、F) の FE-SEM 写真を示す。(a) では、SEBS マトリックス中に D18FH (100) と推測される 20~40  $\mu\text{m}$  の板状粒子が分散して

いる様子が観察された。また、(b)に見られるような重なり合った D18FH (100) 粒子が確認できた。(d)、(e)では粒子の数が減少しているように見えるが、スピニングコートを重ねることにより、D18FH (100) 粒子がバインダー層に覆われたことによると思われる。

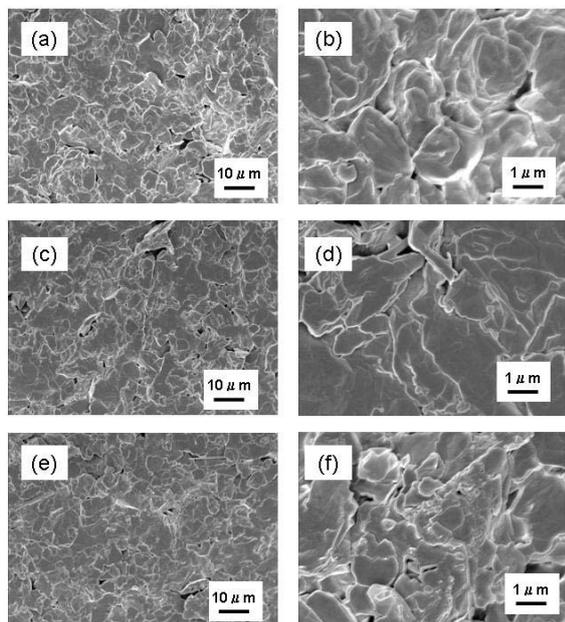


図2 コーティング層 (D18FH (100)) の FE-SEM像  
(a),(b)試料A (c),(d)試料B (e),(f)試料C

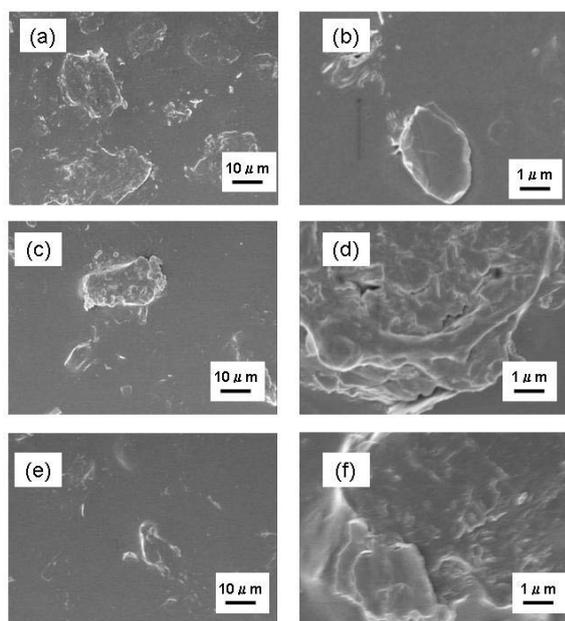


図3 コーティング層 (D18FH (100) / SEBS) の FE-SEM像  
(a),(b)試料D (c),(d)試料E (e),(f)試料F

### 3.2 コーティングフィルムの透湿性

図4に組成の異なるコーティング液を1回スピニングコートし、作製したコーティングフィルム (A、D、G) およ

び基材となる PET フィルムの透湿度を示す。いずれのコーティング液をコートした場合も、基材フィルムの場合より透湿度が低下した。また、コーティング液に無機物すなわち D18FH (100) が含まれていないコーティングフィルム G に比べて、コーティング液に D18FH (100) を含むコーティングフィルム A、D の透湿度は低く、D18FH (100) の添加が効果的であった。図2、3で確認されたように板状の D18FH (100) 粒子の存在により、水蒸気が透過するパスが長くなっている効果によると推測される。

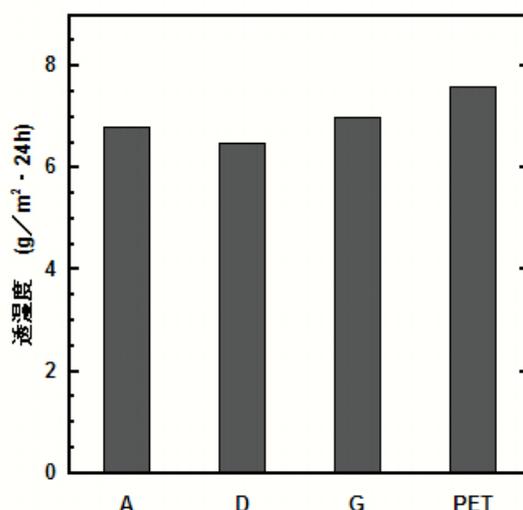


図4 コーティングフィルムの透湿度

次に、コーティング回数の影響について検討した。D18FH (100) コーティング液と D18FH (100) / SEBS コーティング液を用いて作製したコーティングフィルム (A~F) の透湿度を図5に示す。

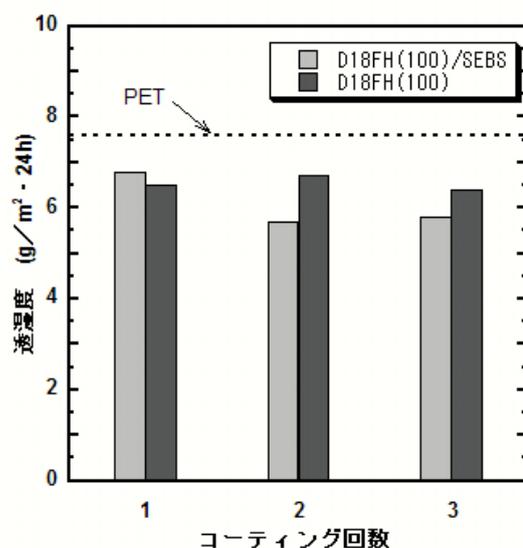


図5 コーティング回数とコーティングフィルムの透湿度の関係

D18FH (100) のみを含むコーティング液を用いた場

合、コーティング回数を増やすと、透湿度が低下する傾向にある。これは、フィルムの表面に板状の D18FH (100) が重なり合い、水蒸気の透過するパスが長くなったことによると考えられる。しかしながら、コーティング回数が 2 回以上ではほとんど差が見られず、ほぼ一定となった。このことは、コーティング層に見られる粒子間の隙間、すなわち、ピンホールが一因と考えられ、単にコーティング回数を増やすだけでは、欠陥のない緻密な膜にはならないことを意味している。一方、D18FH (100) /SEBS コーティング液を用いた場合は、コーティングによる効果は見られるものの、コーティング回数の増加による透湿度の変化は、ほとんど認められなかった。これは、コーティング層の D18FH (100) による重なり合いがほとんどなく、パスが長くなることによる効果が得られなかったためと考えられる。以上のことから、透湿度はコーティング膜の表面構造と密接な関係があると考えられ、防湿性の向上のためには更なる工夫が必要である。

#### 4. 結び

有機変性マイカを分散させたコーティング液を調製し、PET フィルム上にスピンコートし、フィルム表面に

マイカを高濃度含有する層を有するコーティングフィルムを作製した。コーティングフィルムの表面観察の結果、有機変性マイカがフィルム面の方向に配向し、積み重なっている様子が確認できた。これらコーティングフィルムの透湿度は元のフィルム素材より低く、防湿性能を付与することができた。しかしながら、コーティング層には、粒子間の隙間、すなわちピンホールが幾つか存在しており、単にコーティング回数を増やすだけでは、欠陥のない緻密な膜にはならないと考えられる。これらのことから、防湿性の向上のためには、コーティング膜の構造に関して、更なる工夫が必要であり、今後の検討課題である。

#### 文献

- 1) 中條澄：プラスチック，**60**(8)，65(2009)
- 2) 中條澄：プラスチック，**60**(9)，78(2009)
- 3) プラスチック，**60**(7)，18(2009)
- 4) 繊維機械学会誌，**63**(5)，271(2010)
- 5) JIS Z 0208(1976)
- 6) JIS A 1475(2004)，付属書 3(参考)